

Abstract

The spread of new nanofabrication techniques during the last decades has changed the face of photonics. A new branch of optics emerged – plasmonics, dealing in surface plasmon-polariton waves, propagating along a metal-dielectric interface. The excitation of these waves is getting more and more frequently implemented in photonic devices.

In particular, nanostructures comprising thin Ag and Au films exhibit a wide range of applications, due to localized surface plasmon resonance. Some of the most prominent applications include focusing optical beams with resolution exceeding the diffraction limit, wavefront shaping, polarization sensing as well as plasmonic biosensing. The optical properties of Au and Ag nanolayers, resulting inter alia from their granular crystalline structure, strongly depend on the material on which they have been deposited. In particular, to reduce the scattering losses, it is imperative that the metal layer is deposited not directly on glass substrates, but rather with the use of an ultrathin (<5 nm) wetting interlayer. Depositing silver or gold films on specific wetting layer materials results in the wetting layer atoms migrating towards the surface of the metal film – a process known as segregation. Minority atoms present in the crystalline structure of Ag and Au may strongly influence their optical parameters.

The thesis is devoted to investigating the process of segregation of Ge and Te atoms from wetting interlayers towards the surface of Ag and Au films. The influence of Ge, Te wetting layers on the granular structure of silver and gold films is presented. Moreover, the results for Se and Si wetting layers are also presented. The free enthalpy and the rate of the segregation process depend on the difference of atomic radii and surface energies of the majority and minority materials – which influence the enthalpy of segregation – as well as on the granular crystalline structure – which influences the entropy of segregation. Ge and Te atoms segregate towards the surface of Ag and Au films through the metals grain boundaries. As a result, the sub-surface grains are completely covered with dielectric atoms. On such grains, localized surface plasmons are excited. This phenomenon influences the effective permittivity values of the metal films, introducing additional plasmonic absorption resonances in the permittivity spectrum.

An analysis of the influence of annealing and metal-to-dielectric ratio changes on the crystallinity and optical properties of the Ag and Au layers has also been performed. On this basis, as well as on the basis of research concerning samples comprising both Ag and Au layers, a model of a structure is proposed, in which the segregation of germanium within the Ag layer is inhibited.

Streszczenie

Upowszechnienie w ostatnich kilku dekadach nowych metod wytwarzania nanostruktur zmieniło oblicze fotoniki. Pojawiła się nowa dziedzina optyki – plazmonika, zajmująca się falami plazmonowo-polarytonowymi propagującymi się wzdłuż granicy ośrodków metalicznych i dielektrycznych. Fale te są coraz częściej wykorzystywane w działaniu urządzeń fotonicznych.

W szczególności, nanostruktury zawierające cienkie warstwy srebra i złota mają wiele zastosowań, ze względu na niskie straty omowe w tych metalach. Wśród zastosowań wyróżnić można m. in. ogniskowanie wiązek optycznych z rozdzielczością lepszą niż to wynika z ograniczenia dyfrakcyjnego, kształtowanie frontu fal elektromagnetycznych, wytwarzanie struktur czułych na polaryzację, czy też wykrywanie substancji chemicznych za pomocą czujników wykorzystujących zlokalizowane rezonanse plazmonowe. Właściwości optyczne nanowarstw Ag i Au, wynikające m. in. z ich ziarnistej struktury krystalicznej zależą od materiału, na jakim dana warstwa została osadzona. W szczególności, w przypadku podłoży szklanych, aby zapewnić ciągłość i gładkość submikrometrowych warstw metalu – a tym samym ograniczyć straty optyczne wynikające z rozpraszania, konieczne jest stosowanie wykonanych z materiału trzeciego międzywarstw o grubości nieprzekraczającej 5 nm, które poprawiają przyleganie metalu do podłoża – tzw. warstw zwilżających. Osadzenie warstw Ag lub Au na pewnych rodzajach warstw zwilżających skutkuje migracją atomów z tych warstw adhezyjnych ku powierzchni metali – jest to proces segregacji. Obecne atomy obecne w strukturze warstw srebra i złota mogą drastycznie zmieniać parametry optyczne tych warstw.

Niniejsza rozprawa poświęcona jest zbadaniu zjawiska segregacji atomów Ge i Te z nanowarstw zwilżających w kierunku powierzchni warstw Ag i Au. W pracy omówiony został również wpływ stosowania nanowarstw zwilżających Ge i Te na strukturę ziarnistą wzrastających na nich warstw Ag i Au. Ponadto, przedstawiony jest wynik dla nanowarstw zwilżających Se i Si. Entalpia swobodna oraz szybkość procesu segregacji zależą od różnicy promieni atomowych oraz energii powierzchniowych materiału zwilżającego i osadzanego – które wpływają na entalpię segregacji – a także, od ziarnistej struktury krystalicznej warstw metali – która wpływa na entropię segregacji. Atomy Ge i Te segregują ku powierzchni warstw Ag i Au wzdłuż granic ich ziaren. W rezultacie, ziarna metalu graniczące z powierzchnią otoczone są warstwą atomów segregującego półprzewodnika. Na takich ziarnach wzbudzane są plazmony zlokalizowane, co modyfikuje efektywne wartości przenikalności warstw metali, wprowadzając do widma przenikalności dodatkowe rezonanse absorpcyjne.

Przeprowadzono również analizę wpływu czynników takich jak wygrzewanie oraz zmiana ilościowego stosunku atomów półprzewodnika do atomów metalu na krystaliczność i właściwości optyczne warstw Ag oraz Au. Na podstawie tej analizy, poszerzonej o badania próbek zawierających jednocześnie warstwy Ag i Au zaproponowano model struktury, w którym szybkość segregacji germanu w warstwach Ag będzie znacząco ograniczona.