

05;07;11;12

©1995 г.

АЛМАЗОПОДОБНЫЙ ГИДРОГЕНИЗИРОВАННЫЙ УГЛЕРОД, ЛЕГИРОВАННЫЙ МЕДЬЮ: СПЕКТРАЛЬНАЯ ИНТЕРФЕРОМЕТРИЯ

В.И.Иванов-Омский, И.Н.Криворотов, С.Г.Ястребов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Поступило в Редакцию 6 декабря 1994 г.)

Описан метод определения оптических параметров геометрически неоднородной (клиновидной) пленки. Метод применен для анализа спектров отражения и пропускания слоев аморфного гидрогенизированного углерода, осажденных на подложки из плавленного кварца в процессе магнитоплазменного (магнетронного) сораспыления графитовой и медной мишеней в атмосфере аргон-водородной плазмы (20%Н₂ и 80%Ar). Анализ оптических констант, полученных в результате расчета, позволил установить, что медь, входя в матрицу аморфного углерода, формирует наноккомпозит с различными размерами металлических включений — от единиц (в диапазоне концентраций от $x = 0-20$ ат.% меди) до десятков ангстрем ($x > 20\%$), что проявляется в формировании характерной для поверхностных плазменных колебаний электронного газа в сферических металлических частицах полосы оптического поглощения, с максимумом, лежащим вблизи 2 эВ.

Введение

Недавно было показано [1], что легированный медью алмазоподобный углерод α -C:(H,Cu) проявляет особенности в зависимостях электропроводности и оптических констант от концентрации меди. Эти особенности были приписаны образованию системы медных кластеров. Было также сообщено [2] о наблюдении в этом материале кластерного для высокотемпературных сверхпроводников фазового перехода в диамагнитное состояние при температурах выше температуры жидкого азота. Эти два обстоятельства вместе с продолжающимся интересом к изучению металлических нанокластеров, встроенных в диэлектрическую матрицу [3], стимулировали дальнейшее исследование оптических свойств легированного медью гидрогенизированного аморфного углерода. Мы сообщаем об исследовании спектров пропускания и отражения тонких пленок α -C:(H,Cu) в интервале длин волн 200–2500 нм. В разделе 1 описаны образцы, процедура их изготовления, а также методика спектральных измерений. В разделе 2 изложен метод расчета спектральных зависимостей коэффициентов экстинкции и преломления

на основе анализа интерференционной картины. Исползованный нами метод расчета, как будет показано ниже, позволяет исключить влияние возможной неоднородности пленки по толщине на погрешность определения оптических констант. В разделе 3 дисперсия оптических констант анализируется с целью извлечения информации о параметрах медных кластеров.

1. Экспериментальная часть

Слои аморфного алмазоподобного углерода были получены ионным (магнетронным) сораспылением графитовой и медной мишеней. Слои обладали хорошей адгезией к кремниевым, ситалловым, кварцевым и стеклянным подложкам. Температура подложки в процессе роста составляла 500 К, давление газа в рабочей камере 10^{-4} Тор, мощность магнетрона 0.4–0.5 кВт, энергия Ar^{+1} ионов 450 эВ. В качестве рабочего газа испозовалась смесь, состоящая из 20% водорода и 80% аргона. Концентрация в образце меди регулировалась соотношением площадей графитовой и медной мишеней. Выборочная проверка с помощью вторичной ионной масс-спектрометрии показала удовлетворительное согласие с расчетным составом. Оптические исследования проводились на слоях, нанесенных на подложки из плавленого кварца (показатель преломления на длине волны 632.8 нм равен 1.46).

Измерения спектров пропускания и отражения полученных слоев в диапазоне длин волн 200–2500 нм проводились на двухлучевом спектрофотометре Hitachi-3410 с решеточным монохроматором и синхронным детектированием сигнала. Измерения проводились как при комнатной температуре, так и температуре кипения жидкого азота. Исследование пропускания проводилось при нормальном падении света на образец, а спектры отражения были сняты под углом $\sim 3^\circ$ по отношению к нормали с помощью стандартной приставки, прилагаемой к прибору. Величина светового пятна на образце составляла $\sim 0.5 \times 0.5$ см.

На рис. 1 представлен типичный спектр пропускания и отражения. Здесь же представлена спектральная зависимость суммы энергетических коэффициентов.

При разработке метода расчета оптических параметров пленки мы обратили внимание на тот факт, что для большинства образцов аморфного углерода, полученных описанным выше способом и легированных в процессе приготовления медью, интерференционная картина является сглаженной (рис. 1), что нами связывалось с наличием пространственной геометрической неоднородности исследуемых слоев, которая и была учтена нами при обработке экспериментальных данных для получения оптических и геометрических параметров, характеризующих пленку.

2. Модель определения оптических параметров пленки аморфного углерода по усредненным характеристикам интерференционной картины (пленка на непоглощающей подложке)

В основу метода были положены следующие соображения. Анализ выражений для энергетических коэффициентов отражения (пропускания), применяемых при такого рода расчетах, обращает внимание на тот факт, что толщина в модели однородной пленки входит в показатель экспоненты и под знак косинуса, причем в последнем случае под

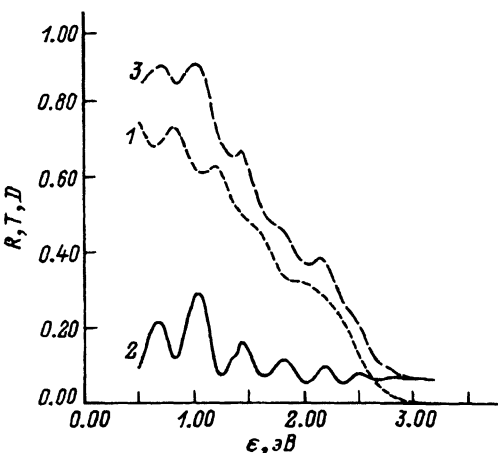


Рис. 1. Экспериментальная зависимость коэффициентов пропускания (1), отражения (2) и их суммы (3) от длины волны для образца аморфного гидрогенизированного углерода.

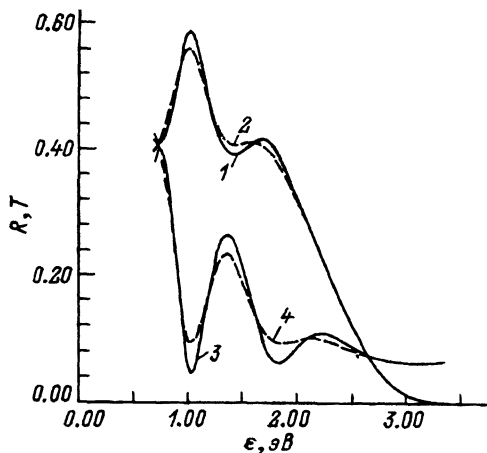


Рис. 2. Расчетная зависимость положения интерференционных особенностей для пленок толщиной 500 нм без клина (1 — пропускание, 2 — отражение) и с клином 100 нм/см (3 — пропускание, 4 — отражение).

знаком косинуса стоит суммарное изменение фазы волны, происходящее при ее прохождении через пленку и при отражении от границ раздела (см. Приложение), т. е. в этом случае при появлении пространственной неоднородности порядка длины волны, характерной, например, для клина, суммарное изменение фазы может лежать в пределах от 0 (отсутствие неоднородности) до π (неоднородность порядка длины волны). Отметим, что последний случай соответствует физической ситуации, когда интерференционная картина является полностью сглаженной. Однако даже если это не так и пространственная неоднородность меньше длины волны, для точного расчета интерференции в присутствии клина требуется вводить в оптические формулы необходимое в данном случае пространственное усреднение. Основная идея предлагаемого метода состоит в том, что если найти экспериментально определяемые инварианты по отношению к изменению геометрических характеристик слоев (клину), то полученные выражения позволят точно определить оптические константы слоев. Подобные идеи высказывались и ранее. Так, в работах [4,5] показано, что, используя точки интерференционной картины кривых пропускания, соответствующие минимумам (максимумам), можно сконструировать функцию, являющуюся инвариантом по отношению к геометрической неоднородности слоя,

$$\langle T(\lambda) \rangle = T^+(\lambda^+)T^-(\lambda^-), \quad (1)$$

где плюс соответствует максимумам на кривой пропускания, минус — минимумам, λ — длина волны, T — энергетический коэффициент пропускания.

Далее в этой работе конструируется метод аналитического расчета показателя преломления по интерференционной картине, который справедлив, вообще говоря, в области слабого поглощения сло-

(условие $k \ll 1$, k — коэффициент экстинкции слоя) и при слабой дисперсии его оптических параметров. В этой же работе приведена простая формула, позволяющая оценить для области прозрачности показатель преломления пленки n_1 , задавшись известными значениями коэффициента пропускания,

$$n_1 = \left(M + (M^2 - n_s^2)^{1/2} \right)^{1/2}, \quad (1')$$

где n_s — показатель преломления подложки,

$$M = \frac{2n_s}{T^-} - (n_s^2 + 1) / 2. \quad (1'')$$

В рамках данной работы мы обратили внимание на тот факт, что в качестве другого инварианта для приближенных оценок оптических констант и толщин пленки можно рассматривать положение интерференционных минимумов (максимумов), которые, как это следует из рис. 2, являются слабочувствительными к клинообразности пленки. Формулы расчета интерференции на пленке с клином и без него приведены в Приложении. Для оценки произведения nd , использовавшегося нами в процессе расчета, мы считали, что выполняется соотношение

$$nd = \frac{1}{4(1/\lambda_1 - 1/\lambda_2)}. \quad (1a)$$

Вообще говоря, это утверждение является строгим, так как отражает тот факт, что расстояние между двумя ближайшими интерференционными максимумом λ_1 и минимумом λ_2 равно π (если пренебречь дисперсией оптических констант в рассматриваемом узком спектральном диапазоне). Отметим также, что шкала изменения фазы (интерференционная картина, построенная для обратных длин волн) на этом промежутке является равномерной с учетом сделанных допущений, что позволяет определить точку, соответствующую фазе $\pi/2$. В самом деле, для случая зависимости пропускания от длины волны приведенные утверждения очевидны, так как зависимость от фазы волны находится в знаменателе и очевидно, чему равен фазовый сдвиг между ближайшими минимумом и максимумом. В случае же наличия разных фазовых сдвигов и в числителе, и в знаменателе, как это имеет место для отражения, ситуация становится более сложной. Для определения значений фазы f , соответствующих экстремальным точкам, продифференцируем выражение (3а) Приложения по f и приравняем результат нулю. В итоге имеем выражение типа

$$a \sin(\phi_2 - \phi_1) + b \sin(f + \phi_2) - c \sin(f + \phi_1) = 0. \quad (2)$$

Здесь $\phi_1 = m' - n'$ — френелевский сдвиг фазы в числителе, $\phi_2 = (-m' - n')$ — сдвиг фазы в знаменателе, $a = 2rsx$, $b = s^2x^2 + r^2$, $c = r^2s^2x^2 + 1$. Получается трансцендентное уравнение, которое для случая, когда m' мало, решается аналитически (пренебрегаем членом, содержащим разность фаз числителя и знаменателя).

$$f^+ = 2\pi\mu + \arctg \frac{c \sin m' - b \sin n'}{b \cos n' - c \cos m'} \quad (3)$$

— серия корней для максимумов,

$$f^- = \pi(2\mu + 1) + \operatorname{arctg} \frac{c \sin m' - b \sin n'}{b \cos n' - c \cos m'} \quad (4)$$

— серия корней для минимумов. Легко видеть, что разность между f^+ и f^- равна π . Этот результат можно обобщить на любые значения m' , так как учет члена, содержащего разность фаз, приведет к некоторой поправке, равной в силу сделанного утверждения об отсутствии дисперсии оптических параметров на рассматриваемом интервале одному и тому же значению для f^+ и f^- . Рассуждая аналогичным образом, можно определить величину фазового сдвига для средних значений. Получаем

$$\bar{f} = \frac{\pi\mu}{2} + \operatorname{arctg} \frac{c \sin m' - b \sin n'}{b \cos n' - c \cos m'}. \quad (5)$$

Таким образом, при учете влияния поглощения пленки на интерференционную картину на интервале, содержащем соседние минимумы и максимумы, происходит общий сдвиг фазы для картины во всех точках, принадлежащих рассматриваемому интервалу. В случае заметного m' , n' сдвиг фазы для средних будет определяться суммой $\pi/2$ и численных значений корней рассмотренного выше трансцендентного уравнения с начальными условиями, определенными (5). В этом случае средние значения будут определяться выражением (3а) Приложения с подставленной в него определенной этим уравнением фазой. Отметим, что при наличии зависимости показателя преломления от длины волны на обратной по длинам волн шкале размещение интерференционных особенностей не является равномерным.

При построении метода определения оптических параметров слоя, исходя из известных экспериментальных значений коэффициентов пропускания (отражения), мы обратили внимание на тот факт, что такая задача, вообще говоря, является некорректной, так как измеряемых параметров два, а число неизвестных как минимум три: n — показатель преломления пленки, k — коэффициент экстинкции и d — ее толщина. Поэтому при решении такой задачи необходимо задавать вид функциональной зависимости оптических параметров от длины волны и применять формализм широко распространенных в настоящее время для решения подобных задач методов нелинейной математической регрессии. В случае же присутствия пространственной неоднородности число переменных возрастает до четырех (α — параметр клина). Введение в задачу инвариантов позволяет, разделив ее на этапы, уменьшить количество переменных до трех (n , k и d), пользуясь на первом этапе решения подгонкой экспериментальных и теоретических значений длин волн, соответствующих положению минимумов и максимумов как на зависимости пропускания от длины волны, так и отражения. Подобный подход позволяет улучшить качество решения задачи, связанное с математическими проблемами поиска решения, а применение формул, из которых исключены параметры клина, способно существенно увеличить скорость расчетов. Отметим, что при этом, однако, несмотря на отмеченные преимущества предлагаемого метода, также необходимо задаваться функциональной зависимостью показателя преломления

и коэффициента экстинкции от длины волны и применять методы регрессии. В данной работе спектральная зависимость показателя преломления аппроксимировалась выражением вида

$$n(\lambda) = A\lambda^{-2} + B\lambda^{-1} + C.$$

Для улучшения устойчивости решения необходимо определить начальное значение коэффициентов полинома. Для этой цели в рамках настоящей работы использовался следующий подход. Мы использовали соотношения (1'), (1а) в качестве уравнений для определения начального значения толщины пленки и показателя преломления в области ее оптической прозрачности. Затем, пренебрегая дисперсией показателя преломления, по формуле (6d) Приложения (переменная x в указанной формуле определялась по известным значениям коэффициента пропускания, показателя преломления и толщины пленки) производился расчет спектральной зависимости коэффициента экстинкции пленки, которая аппроксимировалась выражением вида

$$k(\lambda) = a\lambda^{-3} + b\lambda^{-2} + c\lambda^{-1} + d.$$

Спектральную зависимость показателя преломления мы получали из полиномиальной аппроксимации коэффициента экстинкции с последующим применением известных соотношений Крамерса-Кронига для диэлектрической проницаемости. Отметим, что рекурсивное применение описанной процедуры позволяет добиться устойчивого решения задачи, так как на всех этапах она или решается аналитически, или сводится к задаче линейной регрессии по определению значений коэффициентов полинома. Далее, для уточнения полученных параметров, характеризующих слой, использовались точные формулы (3а), (3b) Приложения. Определенные указанными соотношениями на рассматриваемом участке спектра методом простого перебора с последующей квадратичной интерполяцией минимума и максимума функции сравнивались по критерию наименьших квадратов с определенными ранее таким же способом экспериментальными значениями. Сформированная таким образом функция невязки минимизировалась методом Ньютона относительно толщины пленки и коэффициентов зависимости показателя преломления от длины волны. При формировании функции невязки учитывались также формулы (6d) и (7а) Приложения. Массив экспериментальных данных для зависимости коэффициента пропускания от длины волны формировался с использованием полиномиальной интерполяции значений функции в особых точках и выражений (6d), (7а) Приложения. Таким образом, задача сводится к поиску минимума функционала, зависевшего от коэффициентов спектральной зависимости показателей преломления и экстинкции и толщины пленки. В процессе решения мы пренебрегали дисперсией оптических констант подложки (кварц) в рассматриваемом диапазоне спектра.

Для проверки задачи на корректность решения на первом этапе подгонки проводился тест, по которому спектральная зависимость показателя преломления и коэффициента экстинкции задавалась в виде $n(\lambda) = 73735\lambda^{-2} - 753\lambda^{-1} + 2.977$, $k(\lambda) = 8.132 \cdot 10^7\lambda^{-3} - 276198.6\lambda^{-2} + 356.75\lambda^{-1} - 0.13321$.

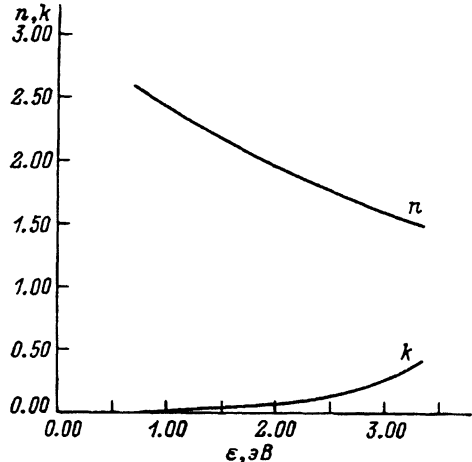


Рис. 3. Модельные значения показателя преломления n и коэффициента экстинкции k пленки аморфного углерода в зависимости от длины волны (прямая и обратная задачи).

Параметры клина брались равными 50 нм/0.5 см, интервал усреднения в выражениях (9), (10) Приложения — 1 см, а средняя толщина пленки 500 нм, показатель преломления подложки брался равным 1.46. По формулам (3а) и (3б) Приложения проводился расчет “экспериментальных” данных (прямая задача), с использованием которых по алгоритму, описанному выше, решалась обратная задача. Численные значения показателя преломления и коэффициента экстинкции в масштабе рис. 3 не отличаются от значений, задававшихся при решении прямой задачи.

При возникновении в области оптической прозрачности нелегированной пленки полосы оптического поглощения в пленке, легированной медью, степень полиномов должна быть увеличена для более точного совпадения модельной картины с экспериментом, поэтому для решения такой задачи необходимо подгонять не только характерные для картины интерференции частоты, но и использовать информацию о самих

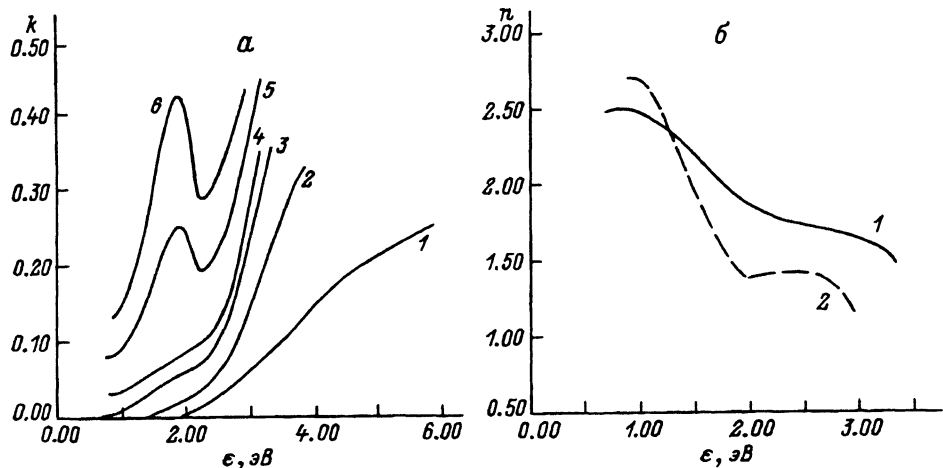


Рис. 4. а — спектральная зависимость коэффициента экстинкции для пленок аморфного углерода, легированных медью при концентрациях, ат. %: 1 — 0, 2 — 6, 3 — 9, 4 — 18, 5 — 20, 6 — 24; б — дисперсия показателя преломления пленок аморфного углерода, легированных медью (1 — 6, 2 — 24 ат. %).

Таблица 1.

Отражение			
без клина		с клином	без поглощения
λ , нм	min или max	λ , нм	λ , нм
401.0	min	398.6	
559.6	max	580.9	535.8
678.5	min	664.7	673.9
913.4	max	919.2	906.5
1203.1	min	1204.3	1200.4
1735.5	max	1739.5	1735.5

Таблица 1 (продолжение).

Пропускание			
без клина		с клином	без поглощения
λ , нм	min или max	λ , нм	λ , нм
	min		535.8
743.6	max	783.4	673.9
877.1	min	865.7	906.5
1228.2	max	1242.2	1200.4
1734.5	min	1740.7	1735.5

значениях коэффициентов отражения и пропускания, т. е. формировать функцию невязки с помощью точных формул (9), (10) Приложения.

Отметим, однако, что описанный выше первый этап решения, говоря строго, в любом случае является приближенным, что иллюстрирует табл. 1, в которую сведены для рассмотренного примера значения интерференционных особенностей для пленок с клином и коэффициентом экстинкции и без клина при пренебрежении коэффициентом экстинкции. Поэтому, вообще говоря, для точного расчета влияния клинообразности необходимо, используя полученные при приближенном расчете данные в качестве начальных приближений, на заключительном этапе решения проводить расчет по описанному выше алгоритму с использованием точных формул (9), (10) Приложения и использовать в качестве варьируемых при численной подгонке параметров не только коэффициенты дисперсионных зависимостей оптических констант и

Таблица 2.

Концентрация меди, ат. %	Толщина, нм	Клинообразность, нм/см
0	449	45
6	584	63
9	405	40
18	686	24
20	554	18
24	500	29

толщину пленки, но и параметр клина. В качестве дополнительных уравнений для определения оптических констант можно пользоваться не только абсолютными значениями длин волн, но и самими значениями энергетических коэффициентов, определяемых по точным формулам. Использование на начальном этапе решения приближенных формул остается важным фактором, который в значительной степени определяет качество полученного решения.

Зависимости действительной и мнимой частей показателя преломления от длины волны излучения, полученные при помощи описанной модели для различных концентраций меди в слоях аморфного углерода, приведены на рис. 4,а, дисперсионная зависимость показателя преломления на — рис. 4,б, а типичные значения толщин пленок — в табл. 2.

3. Спектральные зависимости оптических констант

На рис. 3 показана спектральная зависимость коэффициента экстинкции. Для нулевой концентрации меди форма края поглощения хорошо описывается известной формулой Тауца

$$(\alpha E)^{1/2} = G(E - E_{\text{opt}}),$$

где $\alpha = 4\pi k/\lambda$ — коэффициент поглощения, E — энергия фотона, E_{opt} — так называемая оптическая ширина запрещенной зоны, G — коэффициент пропорциональности.

Известно, что в зависимости от структуры материала величина E_{opt} может лежать в пределах 0.5–5 эВ, что соответствует двум предельным случаям — графиту и алмазу [6,7]. Чем больше в аморфном углероде графитоподобной фазы, тем уже запрещенная зона E_{opt} . В нашем случае при нулевой концентрации меди имеем следующие параметры формулы Тауца: $E_{\text{opt}} = 1.9$ эВ, $G = 9.5 \cdot 10^4$. Из рисунка видно, что с ростом концентрации в образце меди происходит рост оптического поглощения. Описываемый эффект хорошо коррелирует с данными работы [1], в которой он был исследован с помощью отражательной эллипсометрии в рамках модели эффективной среды.

В диапазоне концентраций меди от 0 до 20 ат. % зависимость коэффициента экстинкции от концентрации меди не имеет выраженных особенностей, в то время как с повышением концентрации проводящей добавки до 20 ат. % на кривых экстинкции появляется выраженный пик поглощения с максимумом вблизи 2 эВ. Как показано в работе [8], появление такого пика может быть объяснено в рамках модели возбуждения дипольной моды вынужденных плазменных колебаний в частицах металла, имеющих форму шара, т.е. возбуждением поверхностного плазмона. Отметим, что спектральные зависимости, снятые при комнатной температуре и температуре кипения жидкого азота, практически не отличаются друг от друга, т.е. не изменяются ни форма, ни спектральное положение полосы поглощения, что также свидетельствует в пользу поглощения электромагнитного излучения поверхностными плазменными колебаниями электронного газа в металлических кластерах с геометрическими размерами, много меньшими длины иницирующего поглощения излучения [9].

Приведем простую оценку геометрических размеров такого кластера. Для этого воспользуемся классической теорией Ми дифракции электромагнитных волн на сферических объектах в ее дипольном приближении и теорией Друде, позволяющей описать диэлектрическую проницаемость металла (формулы (11)–(15) Приложения). Примем, что плазменная частота электронов в кластере совпадает с объемной плазменной частотой меди и равна $\omega_p = 1.24 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$ [10]. В результате подгонки экспериментальных данных (рис. 5) получим, что для частоты резонанса $\omega = 3 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ диэлектрическая проницаемость матрицы $\epsilon_m = 2.225$, время релаксации $\tau = 1/\gamma = 7 \cdot 10^{-16}$. При оценке радиуса кластера примем во внимание, что время релаксации электронов для объемной меди равно $\tau' = 1/\gamma' = 7 \cdot 10^{-15} \text{ с}^{-1}$ [10], и воспользуемся теорией [8], согласно которой при выполнении условия $R < L$, где L — длина свободного пробега электрона в массивной меди, по разным литературным данным лежащая в диапазоне от 11 до 33 нм [11], средний свободный пробег электронов равен радиусу кластера, а время релаксации электрона в частице определяется длиной свободного пробега и равно $\tau' = \tau/(1 + L/R)$. Отсюда получим оценку для радиуса нанокластера $R = 10\text{--}30 \text{ \AA}$. Отметим, что поскольку в диапазоне концентраций меди $x < 20\%$ на спектральных зависимостях коэффициента экстинкции нет выраженных особенностей, которые можно было бы приписать формированию коллективных электронных возбуждений в объектах нанометрового размера, то это свидетельствует о том, что медь, входя в матрицу аморфного углерода, формирует структуры, не дающие плазмонного пика, т.е. входит в матрицу в виде отдельных атомов.

Таким образом, разработанный нами метод определения оптических констант и толщины пленки позволил определить оптические параметры слоя и их дисперсию в широком диапазоне длин волн. Применение метода к слоям аморфного углерода, легированным медью, позволило выявить наличие на спектральной зависимости коэффициента

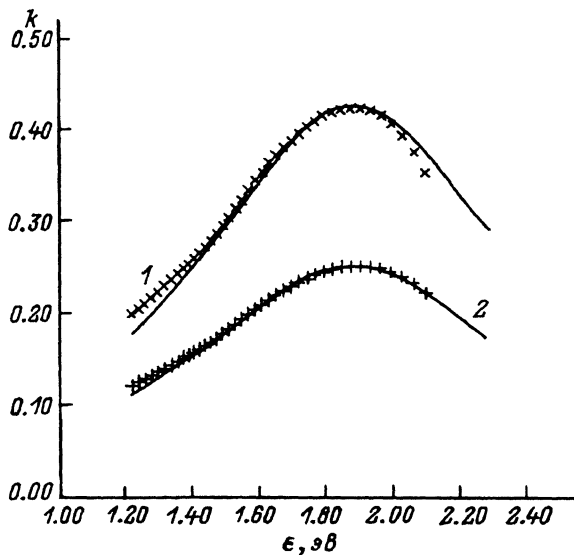


Рис. 5. Зависимость коэффициента экстинкции в области слабого поглощения матрицы аморфного углерода для образцов, имеющих выраженный плазменный пик (1 — 20, 2 — 24 ат.% меди).

Крестики — эксперимент, сплошная кривая — расчет по формуле (15) Приложения.

ента экстинкции от длины волны выраженной особенности, связанной с возбуждением собственных мод сферобразных медных частиц нанометрового размера, и сделать вывод о том, что при добавлении меди в углеродную матрицу происходит формирование нанокompозита с минимальными размерами проводящих включений от единиц (в диапазоне концентраций $x < 20\%$) до десятков ангстрем ($x > 20\%$).

Работа выполнена в рамках межотраслевой программы "Фуллерены и атомные кластеры" и частично поддержана Министерством обороны США.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Расчет энергетических коэффициентов отражения (пропускания) и фазовых сдвигов. Формулы для определения параметров медных нанокластеров

Рассмотрим случай прохождения плоской электромагнитной волны через однослойную систему. Процесс прохождения (отражения) такой волны определяется комплексными коэффициентами прохождения (отражения), учитывающими изменение в процессе прохождения (отражения) волны ее амплитуды и фазы. Для интересующего нас случая нормального падения имеем следующие выражения [12]:

$$R = \frac{r_{01} + r_{12}e^{-2i\beta}}{1 + r_{01}r_{12}e^{-2i\beta}}, \quad (1a)$$

$$T = \frac{t_{01}t_{12}e^{-i\beta}}{1 + r_{01}r_{12}e^{-2i\beta}}. \quad (1b)$$

Здесь R — комплексный коэффициент отражения, T — пропускания; r_{1j} , t_{1j} — френелевские коэффициенты отражения и пропускания от (через) соответствующие границы раздела, образующие пленку; индекс 0 соответствует воздуху, 1 — пленке, 2 — подложке. Так,

$$r_{1j} = \frac{N_1 - N_j}{N_1 + N_j}, \quad (2a)$$

$$t_{1j} = \frac{2N_1}{N_1 + N_j}, \quad (2b)$$

$N_{1,j} = n_{1,j} - k_{1,j}$ — комплексный показатель преломления с действительной частью n и мнимой k .

Параметр β в выражениях (1a,b) определен при помощи формулы

$$\beta = 4\pi N_1 d / \lambda,$$

где N_1 — показатель преломления пленки, d — ее толщина, λ — длина волны.

Для последующего анализа введем следующие обозначения. Пусть r и s — модули r_{01} и r_{12} соответственно, n' и m — их фазы,

$f = 4\pi n_1 d / \lambda$ — изменение фазы волны при ее прохождении через пленку, $X = e^{-4\pi k_1 d / \lambda}$ — бугеровский член, описывающий затухание электромагнитной волны на толщине d ; произведение модулей коэффициентов t_{01} и t_{12} обозначим через t . При этом запишем имеющиеся комплексные числа в виде произведения их модулей на комплексную экспоненту с фазой со знаком плюс. Далее, применяя стандартную процедуру выделения мнимой и действительной части выражений (1a,b) и возведя модуль получившихся комплексных чисел в квадрат, после несложных выкладок имеем для энергетических коэффициентов следующие выражения:

$$|R|^2 = \frac{2srx \cos(f + m - n') + s^2 x^2 + r^2}{2srx \cos(f - m - n') + r^2 s^2 x^2 + 1}, \quad (3a)$$

$$|T|^2 = \frac{t^2 x}{2srx \cos(f - m - n') + r^2 s^2 x^2 + 1}. \quad (3b)$$

Входящие в формулу энергетические френелевские коэффициенты определены соотношением (среда 0 — воздух, подложка, не поглощающаяся с показателем преломления n_s)

$$r = |r_{01}| = \left[\frac{(n_1 - 1)^2 + k_1^2}{(n_1 + 1)^2 + k_1^2} \right]^{1/2}, \quad (4a)$$

$$s = |r_{12}| = \left[\frac{(n_1 - n_s)^2 + k_1^2}{(n_1 + n_s)^2 + k_1^2} \right]^{1/2}, \quad (4b)$$

$$|t_{01}| = \left[\frac{1}{(1 + n_1)^2 + k_1^2} \right]^{1/2}, \quad (4c)$$

$$|t_{12}| = \left[\frac{n_1^2 + k_1^2}{(n_1 + n_s)^2 + k_1^2} \right]^{1/2}. \quad (4d)$$

Фазовые сдвиги равны

$$n' = \arctg \frac{n_1^2 + k_1^2 - n_s^2}{2k_1 n_s} + \frac{3}{2} \pi, \quad (4e)$$

$$m = \arctg \frac{n_1^2 + k_1^2 - n_s^2}{2k_1 n_s} + \frac{1}{2} \pi. \quad (4f)$$

Из приведенных выше соотношений легко выдать, что энергетические коэффициенты отражения и пропускания имеют особые точки — минимумы и максимумы. Для простоты анализа положим здесь значения френелевских фазовых сдвигов m и n' равными нулю. Значения таких коэффициентов обозначим для краткости R^+ , T^+ — для максимумов, R^- , T^- — для минимумов, \bar{R} , \bar{T} — для средних. При этом для отражения в особых точках выполняются следующие соотношения

$$f^+ = 2\pi\mu, \quad \mu = 0, 1, 2, \dots,$$

$$|R^+|^2 = \frac{2srx + s^2x^2 + r^2}{2srx + r^2s^2x^2 + 1}, \quad (5a)$$

$$f^- = (2\mu + 1)\pi,$$

$$|R^-|^2 = \frac{-2srx + s^2x^2 + r^2}{-2srx + r^2s^2x^2 + 1}, \quad (5b)$$

$$f = \pi(\mu + 1/2),$$

$$|R| = \frac{-s^2x^2 + r^2}{r^2s^2x^2 + 1}, \quad (5c)$$

для пропускания

$$f^+ = \pi(2\mu + 1),$$

$$|T^+|^2 = \frac{t^2x}{-2srx + r^2s^2x^2 + 1}, \quad (6a)$$

$$f^- = 2\pi\mu,$$

$$|T^-|^2 = \frac{t^2x}{2srx + r^2s^2x^2 + 1}, \quad (6b)$$

$$f^- = \pi(\mu + 1/2),$$

$$|\bar{T}|^2 = \frac{t^2x}{r^2s^2x^2 + 1}, \quad (6c)$$

$$\langle T \rangle = |T^-||T^+|. \quad (6d)$$

Учет прозрачной на длине волны измерения подложки производился при расчете энергетических коэффициентов отражения и пропускания стандартным способом в рамках модели суммирования членов геометрической прогрессии, содержащих энергетические коэффициенты пропускания оптической однослойной системы [12]. Вклад слагаемого от системы подложка-пленка учитывался заменой коэффициента пропускания (отражения) верхней границы (слой-воздух) на соответствующее значение энергетического коэффициента пропускания (отражения), определенного выражениями (3b), (3a), (6d) (для краткости записи $|T|^2$, $|R|^2$)

$$T = \frac{|T|^2 t_{12}^2}{1 + |R|^2 r_{12}^2}, \quad (7a)$$

$$R = \frac{|R|^2 + r_{12}^2}{1 + |R|^2 r_{12}^2}, \quad (7b)$$

где индекс 12 относится к энергетическим френелевским коэффициентам отражения r и пропускания t на границе подложка-воздух (4b, 4d).

Расчет интерференции на клине производился следующим образом. Пусть α — параметр клина, d — средневзвешенная толщина, L — интервал усреднения (геометрические размеры светового пятна на образце). Тогда учет интерференции на клине может быть учтен

введением в фазовую толщину слоя и в фазу электромагнитной волны добавки

$$\tilde{d} = d + \alpha X. \quad (8)$$

Далее необходимо выполнить процедуру усреднения выражений (3а), (3б) или (7а), (7б) вида

$$\tilde{T} = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} T(x) dx \quad (9)$$

для коэффициента пропускания и вида

$$\tilde{R} = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} R(x) dx \quad (10)$$

для отражения.

Параметры медных нанокластеров определялись следующим образом. Известно, что электрические мультиполи в разложении сечения экстинкции теории Ми дифракции электромагнитной волны на сфере преобладают над магнитными. Физически это означает, что локальное накопление заряда на поверхности кластеров сферической формы приводит к резонансным колебаниям электронного газа. Устремляя радиус кластеров к нулю, можно получить выражение для дипольной моды сечения экстинкции, известное из литературы как формула Ми [8],

$$\gamma = \frac{6\pi NV}{\lambda'} \operatorname{Im} \left[\frac{\tilde{\epsilon} - \epsilon_m}{\tilde{\epsilon} + 2\epsilon_m} \right], \quad (11)$$

где ϵ_m — диэлектрическая проницаемость матрицы, в которой находятся кластеры (вещественная величина); $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ — диэлектрическая проницаемость вещества кластера; N — количество кластеров в единице объема V ; λ' — длина электромагнитной волны в веществе матрицы.

Выделяя мнимую часть выражения (10) и вводя понятие объемной доли кластеров $\xi = (4\pi R^3/3)V$ (где R — радиус кластера), получим, что

$$\dot{\gamma} = \frac{18\pi\xi\epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}. \quad (12)$$

Формулы (11), (12) дают резонансное поглощение света при условии

$$\epsilon_1(\omega) = -2\epsilon_m. \quad (13)$$

Из модели Друде для электронного газа известно выражение для мнимой и действительной части диэлектрической проницаемости

$$\epsilon_1 = \epsilon_0 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad (14a)$$

$$\varepsilon_2 = \gamma \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}, \quad (14b)$$

где ω_p — частота плазменных колебаний электронов, γ — обратное время релаксации, ω — частота света.

Выделяя из формулы (12) оптический коэффициент экстинкции k , имеем простую формулу

$$k = \xi \varepsilon_m \frac{3\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2}. \quad (15)$$

Список литературы

- [1] *Ivanov-Omskii V.I., Abaev M.I., Yastrebov S.G.* // MRS 1994. Spring Meeting Symposium Proc. T.: Novel Forms of Carbon II. Paper T7.61.
- [2] *Аверьянов В.Л., Базиева Н.Е., Мастеров В.Ф.* и др. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. Вып. 12. С. 77.
- [3] *Novel H.* // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 48. N 24. P. 1817.
- [4] *Swanepoel R.* // J. Phys. E. 1983. Vol. 16. P. 1214.
- [5] *Swanepoel R.* // S.-Afr. Tydskr. Fis. 1989. Vol. 12. N 4. P. 148.
- [6] *Smith F.W.* // J. Appl. Phys. 1984. Vol. 55. P. 764.
- [7] *Muik K., Basa D.K., Smith F.W., Coderman R.* // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 35. P. 8089.
- [8] *Петров Ю.И.* Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 359 с.
- [9] *Kreibig U.* // J. Phys. F. 1974. Vol. 4. P. 999.
- [10] *Johnson P.B., Christy R.W.* // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 6. N 12. P. 4370.
- [11] *Ruppin R.* // J. Appl. Phys. 1986. Vol. 59. N 4. P. 1355.
- [12] *Аззам Р., Башара Н.* Эллипсометрия и поляризованный свет / Под ред. А.В. Ржанова. М.: Мир, 1981. 583 с.