

Эллипсометрическое исследование тонкопленочных структур аморфного гидрогенизированного углерода и наночастиц золота

© В.А. Толмачев¹, Д.П. Щербинин², Е.А. Коншина²

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: eakonshina@mail.ru

Поступила в редакцию 13.05.2019 г.

В окончательной редакции 13.05.2019 г.

Принята к публикации 04.06.2019 г.

Оптические постоянные пленки аморфного гидрогенизированного углерода (а-С:Н) и гибридной структуры на ее основе с гранулированной золотой пленкой до и после их отжига при 300°C исследовались методом спектральной эллипсометрии. Установлены дисперсии $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ пленки а-С:Н с использованием аппроксимации Коши и ее толщина. Спектральные особенности слоя плазмонных наночастиц Au, осажденные на поверхность а-С:Н, моделировались в виде эффективной среды и осциллятора Лоренца. Параметры пленок и их толщина определялись путем подгонки расчетных спектров к эллипсометрическим спектрам $\psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$. Полученные данные были использованы для определения параметров осциллятора Лоренца в модели двухслойной структуры а-С:Н/Au. В результате отжига структуры а-С:Н/Au интенсивность максимумов в спектрах n и k увеличилась, их положение смещалось в синюю область, а полуширина полос уменьшилась. Наблюдаемые изменения в эллипсометрических спектрах полностью согласуются со спектrophотометрическими данными этой структуры.

Ключевые слова: тонкие пленки, аморфный гидрогенизированный углерод, наночастицы золота, оптические постоянные.

DOI: 10.21883/OS.2019.11.48526.197-19

Введение

Исследования локализованного поверхностного плазмонного резонанса наночастиц благородных металлов золота и серебра в гибридных структурах с аморфным углеродом являются актуальными для практических применений. Подобные структуры могут использоваться в оптических сенсорах, широкополосных излучателях и в оптоэлектронных устройствах [1–4]. Плазмонные наночастицы Au и Ag встраивались в аморфную углеродную матрицу [5–9] и наносились на поверхность аморфных гидрогенизированных пленок (а-С:Н) [10–12]. Настройка длины волны пика плазмонного резонанса в видимой области спектра, интенсивности и полуширины полосы плазмонного резонанса могут осуществляться путем изменения не только размера и формы металлических наночастиц, но также показателя преломления окружающей среды [13–15]. С увеличением показателя преломления пленок аморфного углерода, нанесенных на поверхность наноструктурированного слоя Ag, наблюдался красный сдвиг плазмонного резонанса [16].

Для моделирования плазмонных спектров гибридных структур необходимо знать дисперсию показателя преломления и коэффициента экстинкции всех компонент. Метод спектральной эллипсометрии [17] применялся для анализа оптических свойств различных форм аморфного углерода [18]. Красное смещение и уширение поло-

сы поверхностного плазмонного резонанса в алмазоподобных пленках с включениями наночастиц серебра анализировались с помощью теории рассеяния Ми и теории эффективной среды Максвелла-Гарнетта [15]. Модель Друде-Лоренца использовалась для описания оптических свойств золотых наночастиц в гибридных структурах, полученных совместным распылением графитовой и золотой мишеней. Свойства углеродной матрицы в них описывались моделью Тауса-Лоренца [19].

Ранее в работах авторов было показано, что положение плазмонных полос наночастиц Au и Ag, осажденных на поверхность пленок а-С:Н, можно сдвигать в синюю область спектра, увеличивая ширину оптической щели этих пленок или в результате их отжига. Увеличение ширины оптической щели аморфного гидрогенизированного углерода коррелирует с уменьшением показателя преломления пленок и увеличением их прозрачности в видимой области спектра. Отжиг в интервале температур 200–300°C вызывает изменение морфологии металлических наноструктур [10–12].

Целью настоящей работы было исследование с помощью спектральной эллипсометрии оптических свойств гибридных структур на основе пленки а-С:Н, покрытой гранулированной металлической пленкой. Для анализа дисперсии оптических постоянных пленки а-С:Н использовалось приближение Коши. Спектральные особенности слоя плазмонных наночастиц анализировались

с помощью модели эффективной среды и осциллятора Лоренца. Исследовались оптические постоянные исходной пленки а-С:Н и тонкопленочной структуры на ее основе с золотыми наночастицами до и после отжига при температуре 300°C.

Материалы и методы эксперимента

Пленки а-С:Н получали химическим осаждением паров толуола в плазме тлеющего разряда на постоянном токе, поддерживаемой магнетронной плазмой, локализованной вблизи анода [20]. Мощность тлеющего разряда составляла 6 W при рабочем давлении в вакуумной камере $4 \cdot 10^{-4}$ Торр. Осаждение проводилось на стеклянные подложки при температуре окружающей среды в течение 2 min. Гранулированные золотые пленки напылялись на поверхность пленки а-С:Н с помощью термического распыления в вакуумной камере (PVD 75 Kurt J. Lesker) при остаточном давлении $\sim 10^{-7}$ Торр и комнатной температуре. Гравиметрическая толщина пленок была 2 nm.

Эллипсометрические исследования проводились на спектральном эллипсометре „Спектроскан“ в диапазоне длин волн $\lambda = 250\text{--}900$ nm на воздухе при угле падения излучения относительно нормали к поверхности $\varphi = 65^\circ$. Определялись эллипсометрические углы ψ_{exp} и Δ_{exp} , входящие в основное уравнение эллипсометрии [21]:

$$\rho = r_p/r_s = \text{tg } \psi \exp(i\Delta), \quad (1)$$

где $\text{tg } \psi = |r_p|/|r_s|$ — это относительное изменение комплексных коэффициентов отражения, а $\Delta = \delta r_p - \delta r_s$ — относительное изменение фазы, происходящие при отражении между p - и s -компонентами, где p — это вектор электрического поля, параллельный плоскости падения света, и s — вектор перпендикулярный ей.

Эллипсометрические спектры анализировались с помощью двух моделей. Для пленки а-С:Н применялась модель „внешняя среда–однородная пленка–подложка“, а для структуры а-С:Н/Au — двуслойная модель с известными показателями преломления окружающей среды $n_o = 1$ (воздух) и n_s подложки (SiO_2). Использовались данные дисперсии SiO_2 , приведенные в [22]. Для обеих моделей задавалась дисперсия оптических констант n и k , толщина пленок d и угол падения φ . С помощью формулы Френеля и метода матриц переноса [17] вычислялись r_p и r_s . Спектральные значения ψ_{calc} и Δ_{calc} рассчитывались с помощью уравнения (1). Затем проводилась их подгонка к ψ_{exp} и Δ_{exp} с определением вышеупомянутых материальных параметров модели. Все расчеты, включая двуслойную модель и подгоночную процедуру, осуществлялись с помощью программного обеспечения „Спектр“, прилагаемого к спектроэллипсометру.

Измерения оптической плотности пленок проводились на спектрофотометре СФ-56 (ЛМО, Санкт-Петербург, Россия) в интервале 400–1000 nm для нор-

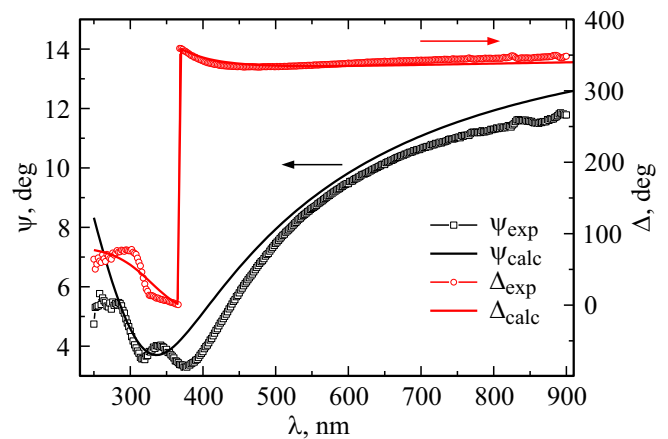


Рис. 1. Экспериментальные ψ_{exp} и Δ_{exp} и расчетные ψ_{calc} и Δ_{calc} эллипсометрические спектры пленки а-С:Н (1) на стеклянной подложке, полученные с использованием приближения Коши для модели однородного слоя и угла падения $\varphi = 65^\circ$.

мального угла падения. Отжиг гибридных тонкопленочных структур проводился при температуре 300°C в течение 10 min. Эллипсометрические исследования проводились на 4 образцах: а-С:Н-пленка (1) до и (2) после отжига и тонкопленочная структура а-С:Н/Au (3) до и (4) после отжига.

Результаты и обсуждения

Эллипсометрическое исследование пленок а-С:Н

Наиболее часто диэлектрические слои характеризуются функциями $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ в аппроксимации Коши:

$$n(\lambda) = A + B/\lambda^2 + C/\lambda^4, \quad (2)$$

$$k(\lambda) = D + E/\lambda^2 + F/\lambda^4, \quad (3)$$

где A, B, C, D, E, F — коэффициенты. Путем вариации коэффициентов в выражениях (2) и (3), а также толщины пленки d были подогнаны расчетные эллипсометрические углы к экспериментальным данным, как показано на рис. 1. Полученные спектральные функции n и k приведены на рис. 2.

В результате отжига пленки а-С:Н существенных изменений в ее эллипсометрических спектрах не наблюдается при подгонке функций n и k , как можно видеть на рис. 2. Коэффициенты Коши в выражениях (2) и (3): $A = 1.6, B = 185, E = 75$ (остальные коэффициенты были приняты равными нулю) при толщине углеродной пленки $d = 40$ nm.

Эллипсометрическое исследование тонкопленочных структур а-С:Н/Au

Экспериментальные эллипсометрические спектры для тонкопленочных структур а-С:Н/Au до отжига (3) и

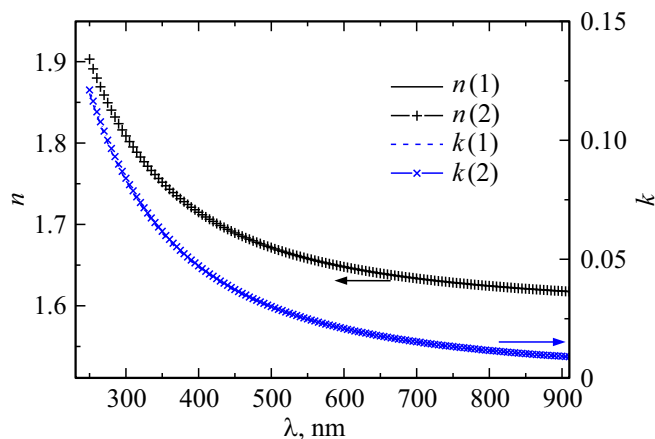


Рис. 2. Дисперсии оптических постоянных $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$, полученные с помощью приближения Коши для образцов а-С:Н до (1) и после (2) отжига при 300°C .

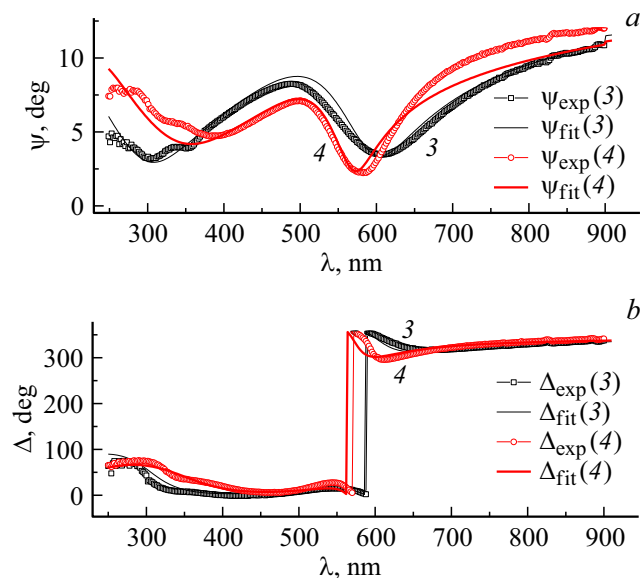


Рис. 3. Расчетные спектры $\psi_{\text{calc}}(\lambda)$ и $\Delta_{\text{calc}}(\lambda)$, полученные подгонкой к экспериментальным данным $\psi_{\text{exp}}(\lambda)$ и $\Delta_{\text{exp}}(\lambda)$, для образца а-С:Н/Au до (3) и после (4) отжига при 300°C .

после него (4) представлены на рис. 3. Для интерпретации эллипсометрических данных использовалась модель „внешняя среда–слой Au–однородная пленка а-С:Н–подложка (SiO_2)“. Для слоя а-С:Н использовались дисперсии, которые были получены (рис. 2). Для расчета параметров слоя наночастиц Au использовалась модель эффективной среды Максвелла-Гарнетта с введением в нее осциллятора Лоренца. В этой модели наночастицы Au в виде включений находятся в композитном слое Au/воздух толщиной d_{Au} и объемной фракцией f_{Au} . Матрицей является воздух с фракцией $1 - f_{\text{Au}}$. Применение модели Максвелла-Гарнетта является корректным при условии, что геометрические размеры включений

Таблица 1. Параметры эффективной среды и осциллятора Лоренца, полученные в результате подгонки к эллипсометрическим спектрам исследуемых образцов а-С:Н/Au

Образцы	f_{Au}	d_{Au}, nm	E_{0L}, eV	A_L	Γ_L, nm
а-С:Н/Au (3)	0.03	24	2.16	0.27	158
а-С:Н/Au (4)	0.03	17	2.06	0.3	101

меньше используемых длин волн. Это предполагает, что размеры включений не должны быть более 100 nm [12].

Комплексная диэлектрическая проницаемость эффективной среды ϵ_{ef} определяется формулой [23]:

$$\epsilon_{\text{ef}} = \frac{1 + \frac{2f_1(\epsilon_1 - \epsilon_0)}{2\epsilon_0 - \epsilon_1}}{1 - \frac{f_1(\epsilon_1 - \epsilon_0)}{2\epsilon_0 - \epsilon_1}}, \quad (4)$$

где ϵ_0 и ϵ_1 — диэлектрические проницаемости матрицы и включений (Au) соответственно, а f_1 — объемная фракция Au в матрице; $\epsilon_0 = 1$ для воздуха. Источник резонанса в формуле Лоренца [24] описывается выражением для диэлектрической проницаемости в зависимости от энергии E :

$$\epsilon(E)_L = 1 + \frac{A_L}{E_{0L} - E + i\Gamma_L E}, \quad (5)$$

где E_{0L} — центральная энергия, A_L — амплитуда и Γ_L — коэффициент уширения пика.

В результате подгонки в рамках модели эффективного слоя с осциллятором Лоренца наблюдается хорошая сходимость расчета и эксперимента как по $\psi(\lambda)$, так и $\Delta(\lambda)$ (рис. 3). Найденные дисперсии $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ для этого слоя представлены на рис. 4, а и рис. 4, b соответственно, а параметры для него f_1 (Au), d_{Au} и E_{0L} , A_L , Γ_L) приведены в табл. 1.

После отжига при 300°C определяемая толщина слоя d_{Au} наночастиц Au уменьшилась от 24 до 17 nm (табл. 1). В рассматриваемой модели верхний слой представляется как сплошная пленка, содержащая осцилляторы Лоренца. В то время как она представляет островковую пленку, состоящую из наночастиц золота. После отжига происходит увеличение поверхности углеродной пленки, непокрытой наночастицами Au, и изменяется морфология структуры наночастиц. Плоские островки принимают полусфероидную форму. В этом случае полученная толщина не может быть однозначно интерпретирована как средняя высота плоских островков. Наблюдается изменение параметров пика Лоренца (табл. 1). Положение максимума E_{0L} сдвинулось на 100 meV в синюю область. Значение Γ_L уменьшилось до 101 nm . Как видно из рис. 4, b, длины волн максимума пиков λ_{max} характерны для резонанса плазмонов, возбуждаемых в наночастицах Au, которые окружены двумя диэлектрическими средами: воздухом и пленкой а-С:Н. Для полученных наночастиц характерна нормальная дисперсия света в длинноволновой области и аномальная

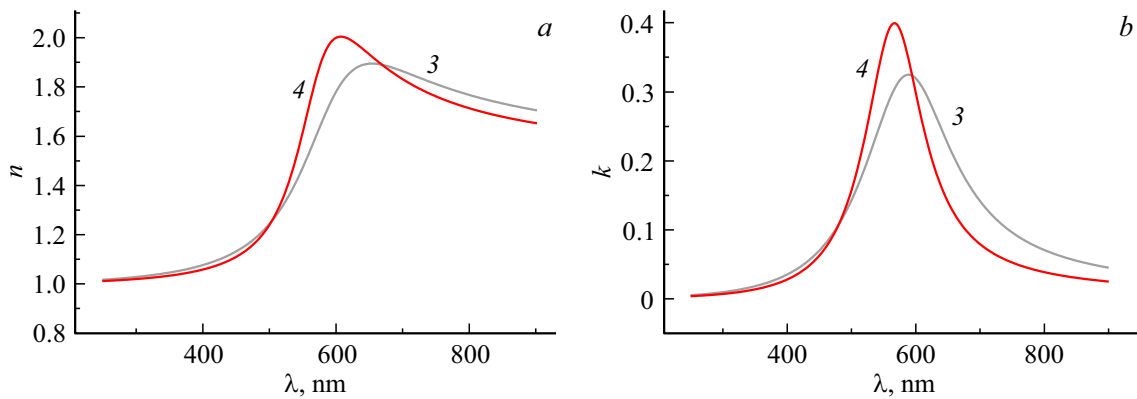


Рис. 4. Дисперсия $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ (*a* и *b* соответственно), описывающая модель осциллятора Лоренца для слоя наночастиц Au в образцах а-С:Н/Au (3) и а-С:Н/Au (4).

в коротковолновой. Небольшое расхождение ψ после отжига (образец 4 на рис. 3, *a*) между экспериментальными и расчетными данными можно объяснить некоторым несоответствием используемой модели Лоренца для описания ансамбля наночастиц для длин волн больше 650 nm.

На рис. 5 представлены спектры оптической плотности гранулированной пленки золота (на поверхности пленки а-С:Н) до (3) и после отжига (4). Положение максимума плазмонного пика в спектрах оптической плотности для образца а-С:Н/Au сдвинуто в синюю область после его отжига (рис. 5), также как в спектрах, полученных эллипсометрией на рис. 4.

Значения максимальных коэффициентов экстинкции (k_{\max}), показателей преломления (n_{\max}) и оптической плотности (D_{\max}) и соответствующие им длины волн, а также значение ширины спектральной полосы (FWHM) приведены в табл. 2.

Сравнение спектров оптической плотности тонкопленочной структуры а-С:Н/Au и результатов ее эллип-

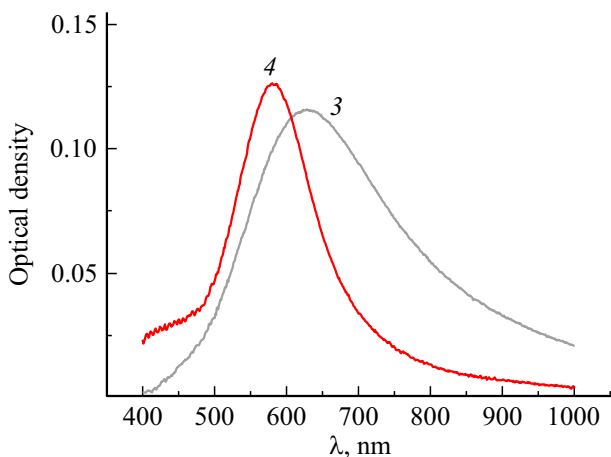


Рис. 5. Спектры оптической плотности для исследуемых золотых гранулированных пленок на поверхности пленки а-С:Н для образцов до (3) и после отжига (4).

Таблица 2. Экспериментальные спектрофотометрические и эллипсометрические параметры для тонкопленочных структур а-С:Н/Au до и после их отжига

Образец	Длины волн максимумов			k_{\max}	n_{\max}	D_{\max}	FWHM
	k_{\max} , nm	n_{\max} , nm	D_{\max} , nm				
а-С:Н/Au (3)	590	652	628	0.3242	1.8948	0.116	259
а-С:Н/Au (4)	566	606	580	0.3988	2.0042	0.126	136

сометрических исследований показало, что интенсивность максимумов в спектрах n , k и D увеличилась, а полуширина полосы уменьшилась в результате отжига при 300°C. Полученные результаты эллипсометрического исследования подтверждают тенденцию изменения спектров плазмонного резонанса, наблюдаемую ранее в гибридных структурах на основе а-С:Н с наночастицами Au [10,12]. Наблюдаемые расхождения между спектрофотометрическими и эллипсометрическими данными (табл. 2) могут быть обусловлены существованием областей нормальной и аномальной дисперсии света в исследуемых золотых наногранулированных пленках, а также диффузным рассеянием на наночастицах. Максимум оптической плотности расположен между максимумами коэффициента экстинкции и показателя преломления. Следует отметить, что величина синего сдвига из зависимости коэффициента поглощения на рис. 5 составила 48 nm, тогда как среднее по данным для $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ — 41 nm на рис. 4, *a, b*. Одной из возможных причин расхождения между этими данными может быть влияние углов наклона падающего света на исследуемые слои наночастиц. Для спектрофотометрии — угол, близкий к нормальному, тогда как в данном эллипсометрическом исследовании угол $\varphi = 65^\circ$ относительно нормали.

Заключение

Проведено эллисометрическое исследование двухслойной тонкопленочной структуры а-С:Н пленки с нанесенной на ее поверхность гранулированной пленкой Au по мере ее формирования на поверхности стекла. Установлены дисперсии $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ пленки а-С:Н с использованием аппроксимации Коши и ее толщина. Структура а-С:Н/Au моделировалась в виде эффективной среды и осциллятора Лоренца. Параметры пленок и их толщина определялись путем подгонки расчетных спектров к эллисометрическим спектрам $\psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$. В результате отжига пленки а-С:Н существенных изменений в ее эллисометрических спектрах не наблюдалось. Полученные данные были использованы для определения параметров осциллятора Лоренца в модели двухслойной структуры а-С:Н/Au. Сравнение спектров оптической плотности тонкопленочной структуры а-С:Н/Au и результатов эллисометрических исследований показало, что интенсивность максимумов в спектрах n , k и D увеличилась, а полуширина полосы уменьшилась в результате отжига при 300°C. В обоих случаях отжиг структур приводил к синему сдвигу плазмонного пика. Полученные результаты эллисометрии согласуются с результатом спектрофотометрического исследования гибридных структур на основе а-С:Н с наночастицами Au, и таким образом показывают ее эффективность для определения оптических параметров таких двухслойных тонкопленочных структур на основе слоя наночастиц Au с плазмонным эффектом.

Список литературы

- [1] Jackman J.A., Ferhan A.R., Yoon B.K., Park J.H., Zhdanov V.P., Cho N.J. // *Anal. Chem.* 2017. V. 89. N 23. P. 12976–12983. doi 10.1021/acs.analchem.7b03921
- [2] Joh D.Y., Kinder J., Herman L.H., Ju S.Y., Segal M.A., Johnson J.N. // *Nat. Nanotech.* 2011. V. 6. N 1. P. 51–56. doi 10.1038/NNANO.2010.248
- [3] Chang X., Wang Y.F., Zhang X., Liu Z., Fu J., Zhao D., Wang H.X. // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 464. P. 455–457. doi 10.1016/j.apsusc.2018.09.087
- [4] Li Z., Li X., Ren Z., Gao Q., Zhang X., Han G. // *Opt. Express.* 2011. V. 19. N 19. P. 17935–17943. doi 10.1364/OE.19.017935
- [5] Paul R., Hussain S., Pal A.K. // *App. Surf. Sci.* 2009. V. 255. P. 8076–8083. doi 10.1016/j.apsusc.2009.05.018.
- [6] Talu S., Bramowicz M., Kulesza S., Solaymani S., Shafikhani A., Ghaderi A., Ahmaddiraded M. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. V. 35. P. 158–166.
- [7] Meskinis S., Ciegis A., Vasiliauskas A., Slapikas K., Gudaitis R., Yaremchuk I., Fitio V., Bobitski Y., Tamulevicius S. // *Nanoscale Res. Lett.* 2016. V. 11. P. 146. doi 10.1186/s11671-016-1362-4
- [8] Hediye Gholamalia, Azizollah Shafiekhanib, Elham Darabia, Seyed Mohammad Elahi // *Results in Physics.* 2018. V. 8. P. 336–340. doi 10.1016/j.rinp.2017.12.033
- [9] Ghosh B., Guzmán-Olivos F., Espinoza-González R. // *J. Mater. Sci.* 2017. V. 52. P. 218–228. doi 10.1007/s10853-016-0324-7
- [10] Коншина Е.А., Щербинин Д.П., Abboud M.M., Gladских И.А. // *Опт. спектр.* 2018. Т. 125. № 2. С. 274–276; Konshina E.A., Shcherbinin D.P., Abboud M.M., Gladskikh I.A. // *Opt. Spectrosc.* 2018. V. 125. N 2. P. 290–292. doi 10.1134/S0030400X18080155
- [11] Khmelevskaya D., Shcherbinin D.P., Konshina E.A., Abboud M.M., Dubavik A., Gladskikh I.A. // *Opt. Spectrosc.* 2018. V. 125. N 5. P. 731–734. doi 10.1134/S0030400X18110140
- [12] Konshina E.A., Shcherbinin D.P., Abboud M.M., Bogdanov K.V., Gladskikh I.A., Polischuk V.A. // *App. Surf. Sci.* 2019. V. 471. P. 652–657. doi 10.1016/j.apsusc.2018.12.078
- [13] Noguez C. // *Opt. Mater.* 2005. V. 27. N 7. P. 1204–1211. doi 10.1016/j.optmat.2004.11.012
- [14] Noguez C. // *J. Phys. Chem. C* 2007. V. 111. N 10. P. 3806–3819. doi 10.1021/jp066539m
- [15] Yaremchuk I., Tamuleviciene A., Tamulevicius T., Slapikas K., Balevicius Z., Tamulevicius S. // *Phys. Stat. Solidi A. App. and Mat. Sci.* 2014. V. 211. N 2. P. 329–335. doi 10.1002/pssa.201330067
- [16] Zhe Li, Gang Xu, Zhaohui Ren, Xiwen Zhang, Ge Shen, Xiang Li, Gaorong Han. // *J. Non-Cryst. Solids.* 2012. V. 358. P. 1725–1729.
- [17] Azzam R.M.A., Bashara N.M. *Ellipsometry and Polarized Light.* Amsterdam, N.Y., Oxford: North-Holland Publ. Co, 1977; Аззам Р., Башара Н. Эллисометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981. С. 316.
- [18] Zhou X.L., Suzuki T., Nakajima H., Komatsu K., Kanda K., Ito H., Saitoh H. // *Appl. Phys. Lett.* 2017. V. 110. N 20. P. 201902. doi 10.1063/1.4983643
- [19] Montiel-Gonzalez Z., Rodil S.E., Muhl S., Mendoza-Galvan A., Rodriguez-Fernandez L. // *Thin Solid Films.* 2011. V. 519. N 18. P. 5924–5932. doi 10.1016/j.tsf.2011.03.024
- [20] Konshina E.A. // *Crystalline and Non-crystalline Solids.* InTech. 2016. P. 126. doi 10.5772/62704
- [21] Швец В.А., Спесивцев Е.В., Рыхлицкий С.В., Михайлов Н.Н. // *Рос. нанотехнол.* 2009. Т. 4. № 3–4. С. 201–214; Shvets V.A., Spesivtsev E.V., Rykhlytskii S.V., Mikhailov N.N. // *Nanotechnologies in Russia.* 2009. V. 4. N 3–4. P. 201–214.
- [22] *Handbook of Optical Constants of Solids.* / Ed by Palik E.D. N.Y.: Academic Press, 1985. P. 804.
- [23] Сушко М.Я., Кризькив С.К. // *ЖТФ.* 2009. Т. 79. № 3. С. 97–101; Sushko M.Y., Kris'kiv S.K. // *Tech. Phys.* 2009. V. 54. N 3. P. 423–427. doi 10.1134/S1063784209030165
- [24] Tompkins H.G., Irene E.A. *Handbook of Ellipsometry.* Norway: William Andrew Inc.-Springer Verlag GmbH, 2005. P. 891.