

М.Л. Дмитрук, О.С. Кондратенко, С.А. Коваленко, І.Б. Мамонтова

Класичний і топологічний розмірні ефекти в оптичних властивостях тонких плівок золота

Інститут фізики напівпровідників НАН України, Просп. Науки, 45, Київ, 03028, Україна, E-mail: dmitruk@isp.kiev.ua

Використовуючи дані зі спектрів відбивання/ пропускання та дані монохроматичної еліпсометрії тонких (5-50 нм) золотих плівок була досліджена розмірна залежність оптичних параметрів (n , k , або $Re \epsilon$, $Im \epsilon$). Класичний та топологічний розмірні ефекти спостерігались в суцільних та острівцевих плівках відповідно. Розглядається також можливість спостереження залежності від розмірів плазмової частоти та частоти розсіяння електронів в тонких золотих плівках.

Ключові слова: розмірний ефект, плазмон, тонкі плівки, золото, ефективне середовище.

Стаття постуила до редакції 05.12.2005; прийнята до друку 15.01.2006

Вступ

Тонкі металеві плівки (острівцеві, перколяційні, суцільні) є об'єктами фундаментальних та практичних досліджень. Особливо широко вони використовуються в оптичних та електронних приладах, зокрема в фотодетекторах і оптохімічних сенсорах, що використовують поверхневий плазмонний резонанс. Крім того, вони проявляють аномальні оптичні ефекти такі як, сильне поглинання світла в наночастинках, поверхнево-посилене інфрачервоне поглинання (SEIRA) і поверхнево-посилене комбінаційне розсіяння (SERS) тощо. Нещодавно оптика і оптоелектроніка поповнились новою галуззю – наноплазмонікою, що успішно розвивається в останні роки, базуючись на використанні поверхневих плазмон-поляритонних хвиль і локальних (поверхневих) плазмонних збуджень. Проте незважаючи на тривалий час дослідження оптичних властивостей тонких провідних (зокрема металевих) плівок, до цих пір залишається актуальною проблема коректного визначення їх оптичних параметрів: показників заломлення n і поглинання k (або $Re \epsilon$, $Im \epsilon$) та товщини d [1-6]. Це зумовлено наступним:

- обернена задача визначення n , k , d за даними прецизійних вимірювань пропускання-відбивання світла при товщинах $d \ll \lambda$ (реально при $d \leq 0.01 \lambda$), де λ – довжина хвилі світла, стає некоректною [4], що вимагає застосування спеціальних методів розв'язування, зокрема метод регуляризації Тихонова [7];

- єдина інтерпретація спектральних і розмірних (від товщини d) залежностей n , k в широких діапазонах як

довжин хвиль, так і товщин плівки (від суцільної до розривної (острівцевої) з переходом через поріг перколяції від діелектричного до металевого типу провідності) є складною і неоднозначною [8];

- фундаментальні засади металооптики, засновані на заміні дійсного показника заломлення n на комплексний $\tilde{n} = n - ik$, вимагають додаткового аналізу при описі проходження світла крізь поглинаючі середовища і відбивання його від меж поділу таких дисипативних середовищ [9].

Якщо товщина металевої плівки порівняна з характерними довжинами вільних електронів: середня довжина вільного пробігу l , або довжина хвилі де-Бройля λ_B , то в їх оптичних властивостях проявляються аномальні явища, тобто мають місце класичний і квантовий розмірні ефекти відповідно (див. напр.[1-3, 10]). Крім вище зазначеної проблеми при спостереженні цих ефектів і розв'язуванні оберненої спектроскопічної задачі по визначенню оптичних параметрів ультратонких плівок є ще проблема зміни топології плівки, коли нижче певної критичної товщини вона стає несучільною, острівцевою [1-5].

В такому аспекті в даній роботі проведено експериментальне дослідження оптичних властивостей тонких плівок золота різної товщини на прозорих підкладках і єдиний їх опис в рамках теорії ефективного середовища в симетричному модифікованому наближенні Бруггемана [8]. Реальна мікроструктура плівок (їх топологія) досліджувалась за допомогою скануючого мікроскопу атомних сил (МАС).

Вищезазначена проблема по отриманню оптичних параметрів n , k та товщини плівки d в даній роботі розв'язувалась двома взаємно-доповнюючими

методами: 1) точними експериментальними вимірюваннями спектрів відбивання/пропускання і 2) стандартної та, особливо, поляритонної еліпсометрії, коли величина коефіцієнтів кореляції між n , k , d менша, ніж в стандартному режимі [6], що забезпечує значно вищу надійність розв'язків оберненої задачі.

I. Технологія виготовлення зразків та методи їх дослідження

Зразки золотих плівок різної товщини одержували способом термічного випаровування у вакуумі $\sim 10^{-5} \div 10^{-6}$ Торр на прозорі (кварцові або скляні) підкладки при кімнатній температурі. В процесі осадження товщину плівок контролювали за допомогою кварцового резонатора і характеризували так званою масовою товщиною, що однак прийнятна як для суцільних, так і острівцевих плівок. Швидкість осадження не перевищувала $1 \div 4$ нм/с. Якості скляних підкладок використовували як пластини, так і трапецеїдальні 68° призми ($n=1.515$), що реалізують геометрію Кречмана для вимірювання в поляритонному режимі [11], коли збуджуються поверхневі плазмонні поляритони на межі Au-повітря. Морфологію поверхні плівок та їх топологію вивчали за допомогою МАС типу DimensionTM 300. Вимірювання проводились у повітрі при кімнатній температурі із застосуванням вістря із нітриду кремнію на пружному консольному елементі у так званому режимі tapping mode.

Оптичні константи: показник заломлення n та коефіцієнт поглинання k або дійсна $\text{Re } \epsilon \equiv \epsilon' = n^2 - k^2$ та уявна $\text{Im } \epsilon \equiv \epsilon'' = 2nk$ частини діелектричної проникності $\epsilon(\omega)$ визначали двома методами: 1) спектроскопією відбивання/пропускання з використанням приладу на основі монохроматора MDP-23 з точністю вимірювання 1% в спектральному діапазоні $\lambda = 400 \div 800$ нм; 2) багатокутової монохроматичної еліпсометрії на довжині хвилі $\lambda = 632,8$ нм з використанням нуля-еліпсометра ЛЕФ-3М. Вимірювання проводились в двох режимах: 1) стандартному режимі зовнішнього відбивання; 2) в поляритонному режимі з трапецеїдальною призмою, в контакт з водою.

Відповідно в першому випадку оптичні константи тонких золотих плівок розраховувались за класичними формулами [12], в яких враховується інтерференція світла, а в другому шляхом підгонки експериментальних залежностей еліпсометричних (поляризаційних) кутів $\psi(\varphi)$ і $\Delta(\varphi)$ від кута падіння φ до теоретичних [5]. Для дослідження шорсткості поверхні плівок вимірювались також спектри дзеркального та дифузного відбивання (на спектрофотометрі СФ-4).

II. Результати та їх обговорення.

Для дослідження зміни оптичних параметрів з

товщиною плівки d проведені спектральні вимірювання відбивання в широкому діапазоні кутів падіння поляризованого світла. Навіть спектри відбивання при майже нормальному падінні (рис. 1) показують, що при зміні товщини від 5 нм до 14 нм відбувається різка зміна структури плівок.

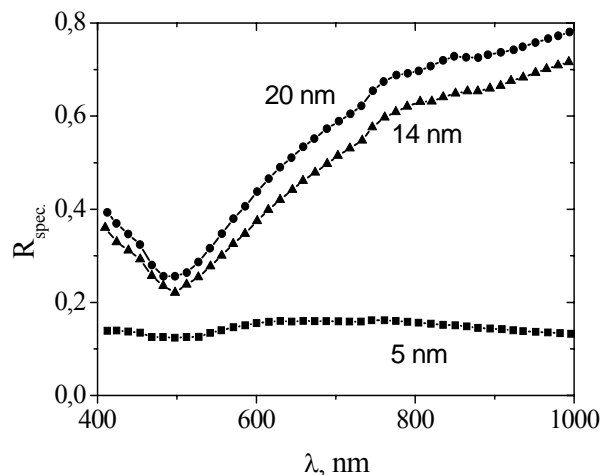


Рис. 1. Спектри дзеркального відбивання для структур Au/скло для плівок різної товщини (при куті падіння $\varphi = 10^\circ$).

Це підтверджують також спектри поглинання Au плівок на кварцовій підкладці, розраховані за формулою $A = 1 - R - T$ зі спектрів коефіцієнтів відбивання R та пропускання T [13] (рис. 2).

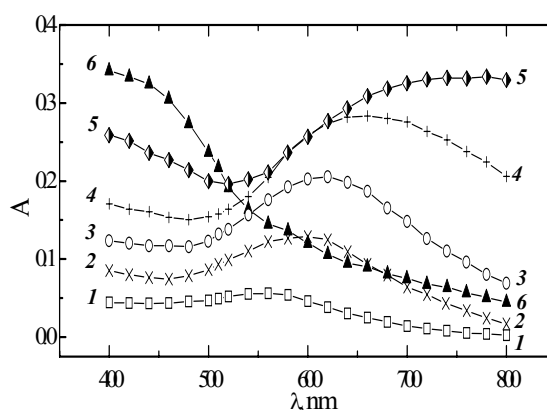


Рис. 2. Спектри поглинання золотих плівок масовою товщиною 2,0 нм (1), 3,5 нм (2), 5,0 нм (3), 6,5 нм (4), 8,5 нм (5), 18,5 нм (6)

Варіюючи товщину плівок, ми спостерігали якісну зміну в спектрах поглинання $A(\lambda)$ у вузькому діапазоні товщин $d = 8,5 \div 12$ нм. Для ультратонких плівок ($d = 6,5 \div 2,0$ нм) в спектрі $A(\lambda)$ спостерігаємо максимум, який зі збільшенням товщини плівки зсувається в бік збільшення λ . Цей факт очевидно вказує на збудження поверхневих плазмонів в несуцільних (острівцевих) золотих плівках [11]. Вимірювання шорсткості поверхні цих плівок методом МАС підтверджують цей висновок (рис. 3).

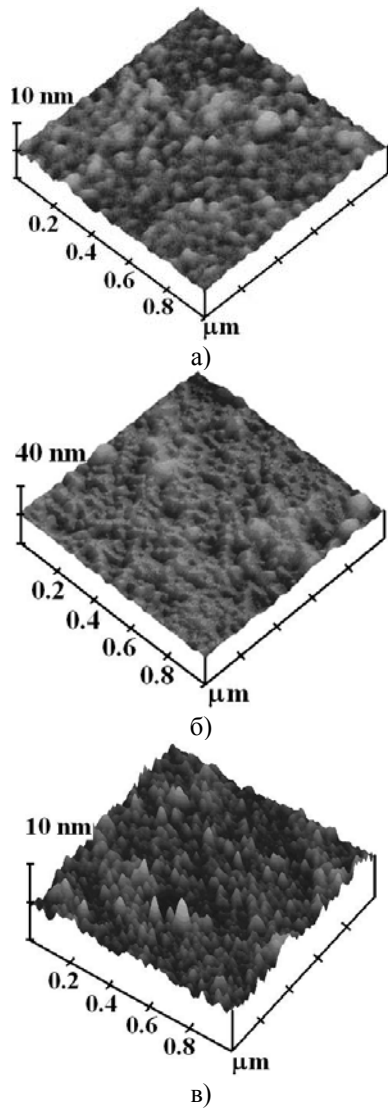


Рис. 3. 3D MAC зображення (1x1 μm) для Au плівок з масовою товщиною 5 (а), 15 (б) нм та 50 (в) нм.

При $d \leq 5$ нм плівка утворена з окремих золотих острівців; при $d = 12 \div 15$ нм плівка наближається до суцільної з нанорельєфом ~ 3 нм та при $d = 50$ нм плівка повністю суцільна з приблизно таким же локальним нанорельєфом. Це узгоджується з даними про інтегральний рельєф, визначеними зі спектрів дифузного і дзеркального відбивання. Спектри оптичних параметрів плівок, розраховані за формулами [12], наведено на рис. 4.

На рис. 5 показані дані багатокутової монохроматичної еліпсометрії при $\lambda = 632,8$ нм як для звичайного режиму вимірювань (а), так і в поляритонному режимі (б, в), коли в якості імерсійної рідини була вода ($n = 1,333$).

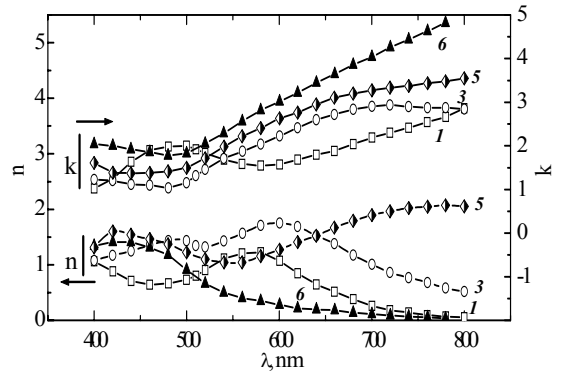
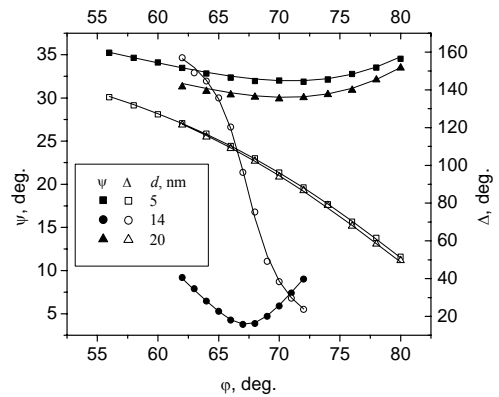
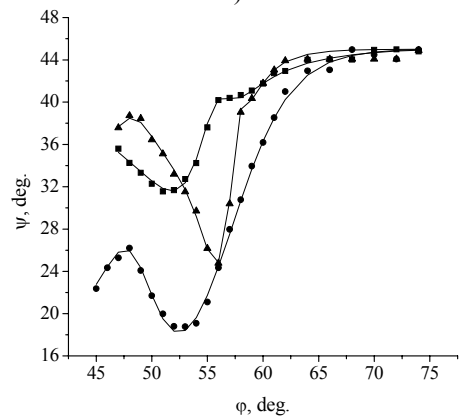


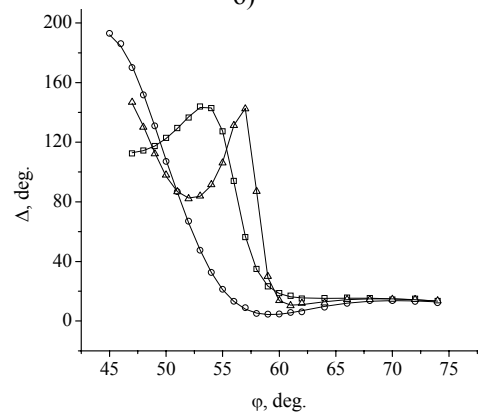
Рис. 4. Спектральні залежності оптичних констант плівки, розраховані за класичними формулами [12]: позначення товщин плівок такі ж, як і на рис. 2.



а)



б)



в)

Рис. 5. Кутові залежності $\psi(\varphi)$ та $\Delta(\varphi)$ для структур Au (5, 14, 20 нм) /скляна призма, виміряні в стандартному (а) та поляритонному (з водою), (б), (в)

режимах; символи – експеримент, суцільні лінії – теоретичні, підігнані до експериментальних шляхом мінімізації цільової функції.

Оптичні параметри плівок Au, розраховані в рамках оптичної моделі системи „суцільна плівка на підкладці” на основі спектроскопічних та еліпсометричних вимірювань, показані на рис. 6 в залежності від їх масової товщини.

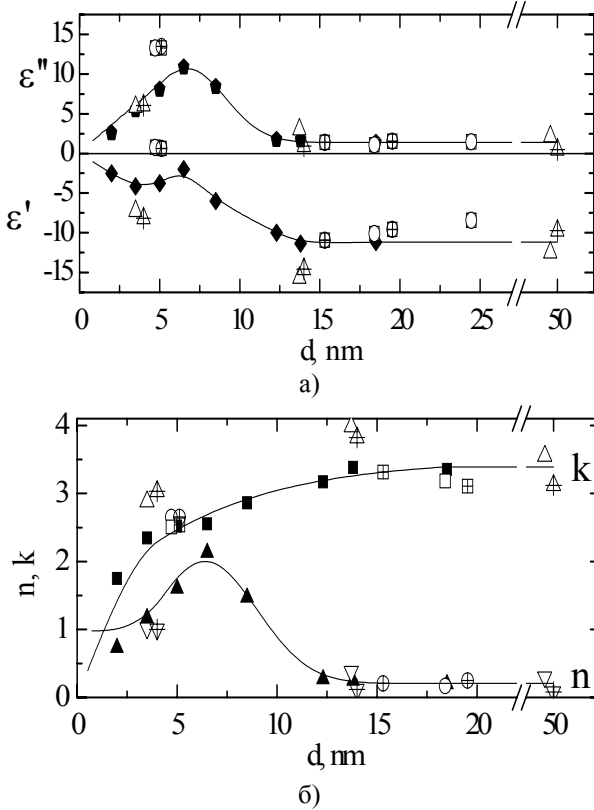


Рис. 6. Товщинні залежності ϵ' , ϵ'' (а) та n , k (б) для $\lambda = 632.8$ нм. Заповнені символи – дані, отримані зі спектрів відбивання/пропускання, відкриті символи – методом монохроматичної багатокуткової еліпсометрії.

Як видно з рис. 6 ультратонкі плівки поведуть себе як діелектрики, а при $d > 12$ нм їх параметри досягають констант для суцільних плівок [14]. При товщині плівки ~ 7 нм величина ϵ'' набуває максимального значення. Збільшення величини ϵ'' , очевидно, пов'язане з розмірним ефектом підсилення розсіяння електронів поверхнею [11]. Для ультратонких плівок спостерігаємо граничний перехід при $d \rightarrow 0$ до ефективного середовища з $n \rightarrow 1$ та $k \rightarrow 0$, в якому внесок золота f зменшується практично до нуля, а внесок оточуючої фази збільшується. При цьому змінюється топологія плівки: від неперервної до острівцевої (рис. 3). Це так званий топологічний розмірний ефект.

У випадку несучільних (острівцевих) плівок для опису оптичних констант застосовують модель ефективного середовища Бруггемана [8-15]:

$$\sum_i f_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_{eff}}{\epsilon_i + (D-1)\epsilon_{eff}} = 0, \quad (1)$$

де i – номер фази-складової з комплексною діелектричною функцією $\epsilon_i(\omega)$, f_i – її вміст, ϵ_{eff} – діелектрична проникність ефективного суцільного середовища, D – вимірність топологічного простору, $D = 1/L$, L – фактор деполаризації ($L = 1/3$ для 3D простору). У нашому випадку ефективне середовище складається з двох фаз: Au і повітря (або вода). Цей метод застосовують також для суцільних плівок з шорсткою поверхнею та в околі перколяційного переходу, тобто можливої зміни величини D [16]. З підгонки теоретичних та експериментальних кривих спектрів $R_p(\lambda)$ в спектральному діапазоні $\lambda = 400 \div 900$ нм визначали величини f_i , D , ϵ_{eff} . Це дозволяє повністю описати оптичні властивості металевих плівок будь якої товщини, від суцільних до острівцевих. Лише у випадку достеменно суцільних плівок можна за даними спектральних вимірювань $\text{Re } \epsilon(\omega)$ та $\text{Im } \epsilon(\omega)$ визначити такі параметри металу як плазмова частота ω_p та частота розсіяння електронів γ та спробувати виявити природу класичного розмірного ефекту. Дійсно, згідно моделі Друде для простих металів, яким є і золото,

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (2)$$

виділяючи дійсну та уявну частини діелектричної проникності, можна отримати величини ω_p і γ з нахилу прямих $\text{Re } \epsilon(\lambda) - \lambda^2$ та $\text{Im } \epsilon(\lambda) - \lambda^3$ відповідно [15]:

$$\text{tg } \alpha = \frac{\omega_p^2}{4\pi^2 c^2}, \quad \text{tg } \beta = \frac{\omega_p^2 \gamma}{(4\pi)^3 c^3},$$

де: $\omega_p^2 = \frac{4\pi N e^2}{m^*}$, N – концентрація вільних

електронів в металі, m^* – їх ефективна маса. Дійсно, дані рис. 7 підтверджують вище сказане для плівок товщиною 12,3 і 18,5 нм, тобто після порогу перколяції. Отримано значення $\lambda_p = 140$ нм і $\lambda_\gamma \approx 10^4$ нм для золота, проте розмірну залежність цих величин таким способом надійно встановити не вдалось.

Висновки

Оптичні параметри тонких (напівпрозорих) та ультратонких ($d < 5$ нм) Au плівок на прозорих підкладках визначались методами еліпсометрії та спектроскопії відбивання/пропускання поляризованого світла. Виявлені розмірні залежності оптичних констант $\text{Re } \epsilon$, $\text{Im } \epsilon$ (або n , k). Зручніші для фізичної інтерпретації є величини $\text{Re } \epsilon$, та $\text{Im } \epsilon$ в залежності від d (рис. 6,а). Збільшення $\text{Im } \epsilon$ зі зменшенням товщини золотої плівки від 12,5 нм до 7 нм, очевидно, вказує на зростання загасання плазмових коливань електронів через збільшення їх розсіяння на поверхнях плівки та межах зерен, з яких вона складається. У випадку острівцевих плівок цей так званий класичний розмірний ефект описується феноменологічно введенням додаткового члена в Im

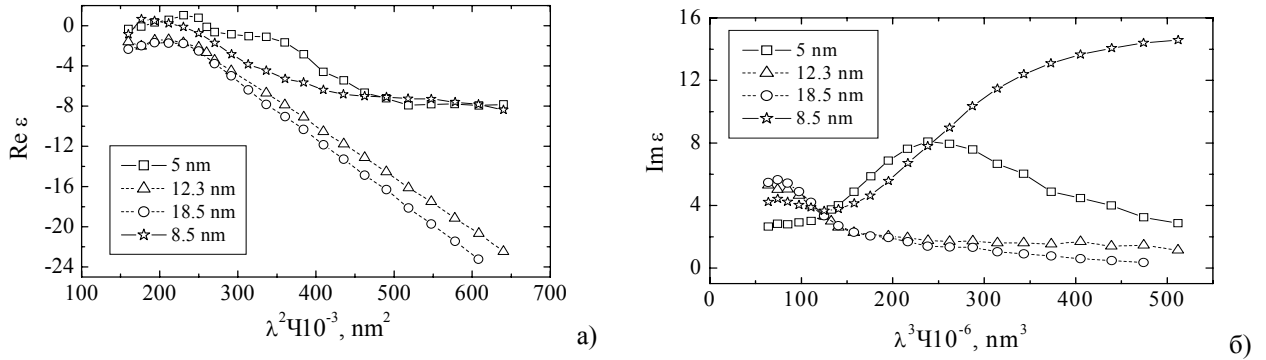


Рис. 7. Експериментальні залежності $\text{Re } \varepsilon(\lambda)$ vs λ^2 та $\text{Im } \varepsilon(\lambda)$ vs λ^3 для чотирьох золотих плівок різної товщини (пунктиром показана лінійна апроксимація в спектральній області домінування внеску вільних електронів в $\varepsilon(\omega)$).

ε (формула (2)) [11]:

$$\gamma = \gamma_{\infty} + 2A \frac{v_F}{d}, \quad (3)$$

де: γ_{∞} – частота зіткнень у товстій плівці, v_F – швидкість Фермі, A – деяка константа, що змінюється у різних авторів від 0,3 до 1,3 для золотих куль. Спроба застосувати формулу (3) до тонких Au плівок товщиною d при таких параметрах золота: $N = 5,9 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $v_F = 1,39 \cdot 10^8 \text{ см/с}$ на частоті світла He-Ne лазера $\omega \approx 3 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, призвела до значно більших значень константи A , ніж відомо для Au куль. Очевидно застосовність такої моделі до тонких плівок є сумнівною. Спад же $\text{Im } \varepsilon$ при зменшенні d від 7,5 нм безперечно свідчить лише про топологічний перехід до острівцевої плівки від суцільної.

Щодо можливості спостереження квантового розмірного ефекту, пов’язаного з довжиною хвилі де-Бройля λ_B і квантуванням електронного спектра, то слід відмітити таке: 1) оскільки в Au $\lambda_B \cong 0,5 \text{ нм}$,

період прогнозованих осциляцій динамічних характеристик (особливо виражених в поглинанні) металевих плівок $d_0 \approx \lambda_B/2$, то потрібно дуже точно знати товщину плівки, і 2) ультратонкі плівки повинні бути не острівцевими, а суцільними, що може забезпечити використання інших технологічних способів осадження або спеціальних так званих сурфактантних підкладок (наприклад, з підшаром Bi_2O_3 , Al, Ge та ін.).

Дмитрук М.Л. – д. ф.-м. н., професор, завідувач відділу поляритонної оптоелектроніки;
Кондратенко О.С. – молодший науковий співробітник;
Коваленко С.А. – д. ф.-м. н., науковий співробітник;
Мамонтова І.Б. – молодший науковий співробітник.

- [1] Jing-Jang Xu, Jin-Fa Tang. Optical properties of extremely thin films: studies using ATR techniques // *Appl. Optics*, **28**(14), pp. 2925-2928 (1989).
- [2] J. Szczyrbowski, K. Schmalzbauer, H. Hoffmann. Optical transmittance and reflectance and dynamic current density for thin metallic films // *Phys. Rev. B*, **32**, pp. 763-770 (1985).
- [3] J. Dryzek, A. Czapla. Quantum size effect in optical of thin metallic films // *Phys. Rev. Lett.*, **58**(7), pp. 721-724 (1987).
- [4] E. Bondar, Yu. Kulyupin, N. Popovich. The inverse problem of the phenomenological theory of the optical properties of thin films // *Thin Sol. Films*, **55**, pp. 201-209 (1978).
- [5] М.Л. Дмитрук, С.А. Коваленко, О.С. Кондратенко. До питання про оптичні параметри тонких металевих плівок // *УФЖ*, **48**(3), сс. 275-28 (2003).
- [6] N. Dmitruk, O. Fursenko, O. Kondratenko, V. Romanyuk. Optical characterization of thin Au films by standard and polaritonic ellipsometry // *Semicond. Phys. Quantum Electron. & Optoelectr.*, **6**(3), pp. 349-353 (2003).
- [7] N.L. Dmitruk, L.A. Zabashta, O.I. Zabashta, V.E. Storizhko. A stable method for solving the inverse problem of many-angle ellipsometry // *Surface Investigation*, **12** pp. 1411-1418 (1997).
- [8] Є.Ф. Венгер, А.В. Гончаренко, М.Л. Дмитрук. *Оптика малих частинок і дисперсних середовищ*. Наукова Думка, Київ, 348 с. (1999).
- [9] М.Л. Дмитрук, О.В. Коровін. Особливості заломлення електромагнітних хвиль на поверхні поглинального середовища // *Укр. фіз. журн.*, **49**(9), сс. 858-863 (2004).
- [10] З.В. Стасюк, А.І. Лопатинський. Розмірні кінетичні явища в тонких плівках металів. Класичні ефекти // *Фіз. і хім. тв. тіла*, **2**(4), сс. 521-542 (2001).

- [11] Н.Л. Дмитрук, В.Г. Литовченко, В.Л. Стрижевский. *Поверхностные поляритоны в полупроводниках и диэлектриках*. Наукова думка, Киев, 374 с. (1989).
- [12] С. Метфессель. *Тонкие пленки, их изготовление и измерение*. Пер. с нем. Москва, Госэнеэнергоиздат, 272 с. (1963).
- [13] S.A. Kovalenko. Dimensional effects in thin gold films // *Semicond. Phys. Quantum Electron. & Optoelectr.*, **3**(4), pp. 514 (2000).
- [14] P.B. Johnson, R.W. Christy. Optical constants of the noble metals // *Phys. Rev. B*, **6**(12), pp. 4370-4379 (1972).
- [15] N. Dmitruk, I. Dmitruk, V. Romaniuk, T. Mikhailik, T. Wagner. Morphology and optical properties of island metal films on semiconductor surface // *Scripta Mater.*, **44**, p. 1199 (2001).
- [16] N.L. Dmitruk, M.M. Dvoynenko, A.V. Goncharenko, V.R. Romaniuk. *Dielectric response of discontinuous gold film as a function of their thickness*. Proc. SSPFA-97, Katsyvely, Crimea (Ukraine) p.R69 (1997).

N.L. Dmitruk, O.S. Kondratenko, S.A. Kovalenko, I.B. Mamontova

Classical and Topological Dimensional Effects in Optical Properties Gold Thin Films

Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, prospect Nauki 45, Kyiv, 03028, E-mail: dmitruk@isp.kiev.ua

Using both the spectral data of reflectance / transmittance and the ellipsometric monochromatic data of thin (5-50 nm) gold films, the size dependence of optical parameters (n , k , or $\text{Re } \epsilon$, $\text{Im } \epsilon$) have been determined. The real classic size effect and the apparent size effect were discovered in continuous and island films, respectively. The possibility of discovery of the size dependence of the plasma frequency and the scattering frequency of electrons is discussed too.