

## Идентификация плазмонно-резонансных характеристик тонких металлических пленок

М.Ю. Барабаш\*

*Технический центр НАН Украины, ул. Покровская, 13, 04070 Киев, Украина*

(Получено 26.10.2017; в отредактированной форме – 01.11.2017; опубликовано online 24.02.2018)

В работе рассматриваются свойства тонких (10÷100 нм,  $R > 7 \text{ Ом}$ ) медных пленок, нанесенных на стеклянные подложки при  $T = 300 \text{ К}$ . Тонкие пленки были получены методом термического напыления в вакууме с давлением остаточных газов ( $10^{-2}$ - $10^{-3} \text{ Па}$ ). Подложки обладали люминесценцией под действием возбуждающего света комбинационного рассеивания (КР) мощностью 30 мВт, с длиной волны  $\lambda = 785 \text{ нм}$ . Резонансы идентифицировались путем сравнения спектров поглощения и КР при длинах волн возбуждающего света 633 и 785 нм. Среди пленок с близким уровнем поглощения, пленки с наибольшей амплитудой сигнала КР, имели структуру, с максимальным значением оптических резонансов. Под влиянием возбуждающего света мощностью 30 мВт меняется спектр КР и цвет таких пленок. Медные пленки нанесенные на стеклянные подложки с температурой 300 °С с электросопротивлением  $R < 0,5 \text{ Ом/кв}$  не имели выраженных пиков КР, их спектр КР и цвет не менялся под действием возбуждающего света КР мощностью 300 мВт,  $\lambda = 785 \text{ нм}$ .

**Ключевые слова:** Оптический резонанс, Тонкие пленки, Рамановская спектроскопия, Кластеры.

DOI: [10.21272/jnep.10\(1\).01025](https://doi.org/10.21272/jnep.10(1).01025)

PACS numbers: 73.61.-r, 78.30.-j

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время получение тонких пленок металлов и полупроводников, обладающих перколяционно-фрактальными свойствами, нанесенные на диэлектрическую подложку, становится все более актуальной задачей. Такие пленки, состоящие из малых частиц, имеют аномально высокие нелинейные оптические характеристики, объединяющим признаком которых являются эффекты пделокализации электронов. Их характеристики исследуются, как правило, методами оптической спектроскопии. [1, 2]. Спектры несут в себе информацию о размерах, степени агрегации, толщины наночастиц, за изменением электронной структуры при переходе от макрообъектов к нанобъектам. Спектры поглощения таких пленок, характеризуются наличием интенсивной полосы поглощения, которая отсутствует у макрообразцов и лежит в УФ или видимом диапазоне спектра. [2, 3]. Происхождение этой полосы связано с проявлением локального поверхностного плазмонного резонанса в результате коллективного движения электронов в поле электромагнитной волны, в условиях влияния поверхности частицы. Однако во многих случаях спектры поглощения образованы весьма широкими бесструктурными полосами. Это существенно сокращает объем получаемой информации о строении пленок. По этой причине для зондирования конкретных объектов, применяют спонтанную спектроскопию комбинационного рассеяния (СКР). Процесс КР включает обмен энергии между рассеянным фотоном и рассеивающей молекулой, сопровождается фоном (люминесценцией). Спектральные компоненты нерезонансного КР сдвинуты относительно частоты падающего излучения на величину равную интервалам между уровнями энергии рассеивающих атомов или молекул, и которая не зависит от длины волны падающего излучения. Интенсивность полосы КР пропорциональна числу молекул в начальном состоянии, пере-

ходы из которого порождают данную полосу. Люминесценция является фоном. Она представляет собой спонтанное испускание фотона атомами или молекулами после перехода их в возбужденное состояние при поглощении падающего излучения с частотой, лежащей в пределах полосы поглощения. Если возбужденные атомы и молекулы испытывают соударения, приводящие к перераспределению по другим возбужденным уровням в результате безизлучательных переходов, то наблюдается широкополосная люминесценция, имеющая почти непрерывный спектр. При исследовании свечения, испускаемого ансамблем частиц, необходимо различать КР и люминесценцию. Для этого используются различные, тесно связанные между собой свойства, как вторичного свечения, так и самой системы, которые позволяют выяснить происходят ли акты уничтожения и рождения фотонов непосредственно один за другим, или между ними вклиниваются промежуточные процессы. Задача не простая. В случае вынужденного КР используют частотный критерий, согласно которому, если линии в спектре вторичного свечения следуют за возбуждающей линией, то свечение относят к процессу КР. В противном случае считают, что падающее излучение преобразуется в люминесценцию. В силикатных стеклах сигнал КР формируется примесями, может носить вынужденный характер и сопровождается люминесценцией. Как правило, она вызвана собственным свечением матрицы стекла в результате рекомбинации заряженных частиц, которые образовались под действием возбуждающего света КР [4]. Обычно, люминесценция от стеклянных подложек играет роль паразитного фона. В данной работе она выполняла роль тестирующего излучения для анализа свойств медных пленок.

Метод вакуумного напыления использовался для нанесения тонких пленок меди толщиной порядка единиц и сотен нанометров. Он обеспечивает получение пленок заданного состава с контролируемой

\* [mbarabash@nasu.kiev.ua](mailto:mbarabash@nasu.kiev.ua)

структурой с минимальными примесями. Формирование структуры тонкой металлической пленки на поверхности диэлектрической подложки начинается с появления отдельных зародышей. Затем происходит их рост, агрегация, оствальдовское созревание и образование сплошной пленки. Во многих случаях, зародыши в процессе созревания образуют систему взаимодействующих наночастиц с фрактальными свойствами. Такие агрегаты частиц обладают свойством масштабного самоподобия в некоторой области их размеров и расположения, особенными нелинейными оптическими свойствами [5]. Формирование структуры пленки происходит в послыном, островковом или промежуточном режимах роста в зависимости от режима напыления, от материала подложки и типа ее поверхности. В виду сложности этих явлений, при получении пленок заданного состава и структуры приходится эмпирически подбирать параметры их получения. При некоторой толщине пленка становится электрически сплошной с омической проводимостью. Значение электропроводности, при которой наблюдается переход от непроводящего состояния конденсата на диэлектрической подложке к электрически сплошному слою, является порогом протекания (перколяционным) параметром. Эта величина также зависит от многих параметров: режима напыления, температуры подложки при конденсации, скорости нанесения пленки и т.д. Ее величина связана с кинетикой образования пленки, и служила параметром структуры пленки.

Цель работы – изучение эффектов оптических резонансов в тонких пленках меди на диэлектрической подложке с помощью спектров поглощения и комбинационного рассеяния.

## 2. МЕТОДИКА И ОБЪЕКТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Подложки образцов состояли из силикатного стекла (cat.no.7102, CHINA) толщиной  $10^{-3}$  м, размером  $(2.54 \times 4) \cdot 10^{-2}$  м, с показателем преломления  $n_0 = 1,51$ , прозрачные в спектральном диапазоне  $300 \div 1000$  нм. При очистке они подвергались обработке в кипящей мыльной воде, с дальнейшей промывкой в дистиллированной воде, в 30% перекиси водорода и сушкой. Медные контакты ( $R = 1$  Ом) шириной  $5 \cdot 10^{-3}$  м были заранее нанесены путем термического напыления на разогретые до 300 С подложки. Они использовались для измерения электропроводности слоев в процессе их напыления. Напыление проводили с помощью модернизированного вакуумного универсального поста ВУП-5М. Давление остаточных газов в камере не превышало ( $10^{-2} \cdot 10^{-3}$  Па). Образцы в виде тонких слоев (10-100 нм) меди на подложке из стекла при комнатной температуре получали методом электронного испарения в вакууме, напряженность поля составляла  $E = 60-80$  В/см<sup>2</sup>. Данный способ характеризуется особой эффективностью и хорошей управляемостью. Полученные пленки имели сопротивление  $7-3.5 \cdot 10^6$  Ом. Расстояние от анода испарителя до подложки составляло  $7 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-2}$  м, что содействовало равномерному осаждению тонких пленок. Процесс напыления медных пленок контролировался разработанным программным обеспечением с выводом данных (толщина, температура,

поглощение, электропроводность) на частотомер и на экран монитора персонального компьютера (ПК) с помощью 4-канального АЦП с платой сопряжения. Толщину пленок оценивали по смещению резонансной частоты ( $f_{рез} = 8$  МГц) кварцевого датчика. Особое внимание в процессе напыления уделялось электропроводности пленки. После окончания напыления медные пленки выдерживались в вакууме в течение 30 мин. Образцы анализировались с помощью оптических спектров. Спектры поглощения стеклянной подложки и медных пленок на подложке были получены на спектрометре Shimadzu UV-2401PC. Спектры КР образцов снимались с помощью спектрометра Renishaw InVia Raman Microscope, при двух значениях длины волны возбуждения 633 и 785 нм с анализом частотного критерия рассеяния излучения. Спектры поглощения медных пленок на стеклянных подложках приведены на рис. 1.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показан спектр поглощения в видимом диапазоне и спектр КР стеклянной подложки на двух длинах возбуждающего света (633,785 нм).

Спектр поглощения (рис. 1а) показал, что стекло cat.no.7102 имеет полосу с максимумом поглощения

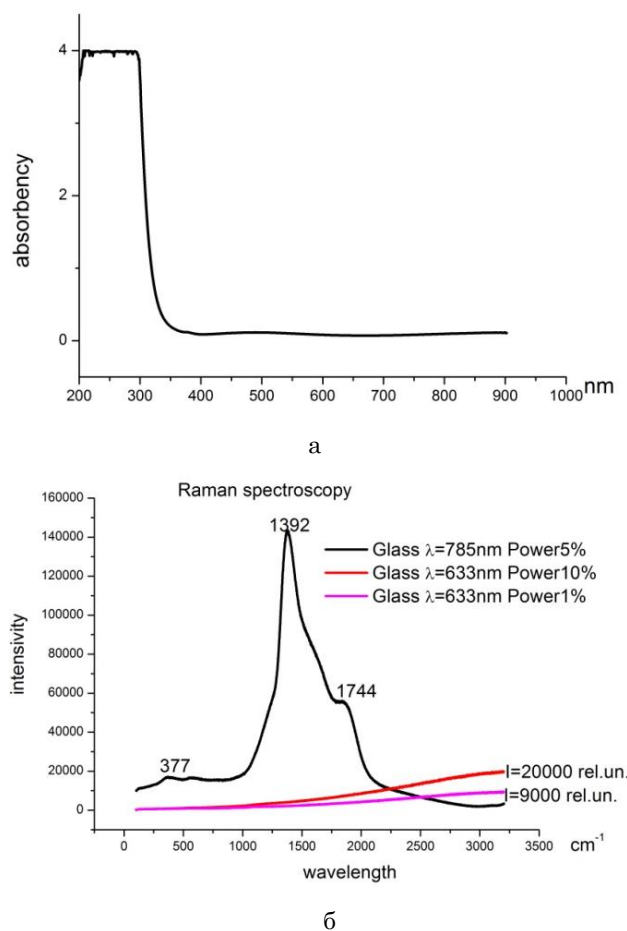


Рис. 1 – Оптические спектры: спектр поглощения стекла (а); спектр рекомбинационной фотолуминесценции стекла при воздействии светом КР (б). Максимальная мощность излучения лазера (633,785 нм)-100 мВт и 300 мВт. Стекло (cat.no.7102, CHINA).

порядка 5 эВ. Спектральная зависимость показателя поглощения на низкоэнергетическом крыле этой полосы описывается экспоненциальной зависимостью от энергии квантов (правило Урбаха). Такой ход спектра края фундаментального поглощения справедлив для аморфных веществ и обязан статической вариации длин и углов связей, флуктуациям потенциала поля матрицы стекла. Край полосы поглощения лежит в районе 350 нм, что соответствует величине запрещенной зоны равной 3,5 эВ. Регистрация спектров КР (рис. 16) происходит в двух режимах, возбуждающим светом ( $I_{\text{возб}} = 5,0 \text{ кВт/см}^2$ ) с длиной волны 633 нм (1,96 эВ) и возбуждающим светом ( $I_{\text{возб}} = 7,5 \text{ кВт/см}^2$ ) с длиной волны 785 нм (1,6 эВ). Спектры обладают рядом особенностей, имеют разную форму, зависят от длины волны возбуждающего света. Спектр ( $I_{\text{возб}}, \lambda = 785 \text{ нм}$ ) представляет собой совокупность широких контуров с неявно выраженными максимумами. Он не имеет узких пиков, которые, как правило, соответствуют микропримесям стеклянной матрице. Амплитуда сигнала рассеяния при возбуждающем свете с длиной волны 633 нм меньше, чем с  $\lambda = 785 \text{ нм}$ . Спектр показывает монотонное увеличение сигнала в низкоэнергетической области, что подтверждается наличием глубоких дефектных уровней. При увеличении интенсивности возбуждающего света в 10 раз величина сигнала увеличивается в 2 раза. Такая зависимость сигнала рассеяния не типична для спонтанного и вынужденного КР, и может говорить о рекомбинационной люминесценции стекла под действием возбуждающего света КР. В этом случае, при возбуждении в стекле ионизируются определенные центры, в процессе чего образуются две разноименно заряженные и независимые друг от друга частицы. Излучение происходит при их рекомбинации и характеризуется значительным Stokes shift [5].

На рис. 2 а приведены спектры поглощения пленки меди с сопротивлением ( $7 \cdot 3,5 \cdot 10^6 \text{ Ом}$ ), которые были напылены на стеклянную подложку при  $T = 300 \text{ К}$ . Пленки с большим сопротивлением имеют меньшее поглощение. В спектрах можно выделить характерные для медных пленок полосы поглощения (минимальное значение при  $\lambda = 560 \text{ нм}$ ), которые перестают проявляться с увеличением сопротивления пленок (с уменьшением толщины пленок). Пленки с сопротивлением 7-10 Ом имеют максимум кривой поглощения порядка 700 нм, которую можно связать с эффектом плазмонного поглощения. Более тонкие пленки такого максимума не имеют. Оценка по длинноволновому порогу поглощения спектральных кривых ( $\lambda = 560\text{-}570 \text{ нм}$ ) показывает, что оптическая ширина запрещенной зоны вещества пленки равна  $E_g = 2,17\text{-}2,21 \text{ эВ}$ . Это соответствует данным для оксида меди ( $E_g = 2,18 \text{ эВ}$ ). Выравнивание спектральных кривых поглощения пленок с уменьшением их толщины можно объяснить увеличением доли оксида меди в тонких пленках, которые находятся в атмосферных условиях, так как оксид меди в длинноволновой области ( $\lambda = 900 \text{ нм}$ ) не поглощает свет, а медь поглощает. Это дополняется наблюдением 20 % увеличения сопротивления медных пленок при напуске воздуха в камеру испарения установки. На рис. 2б

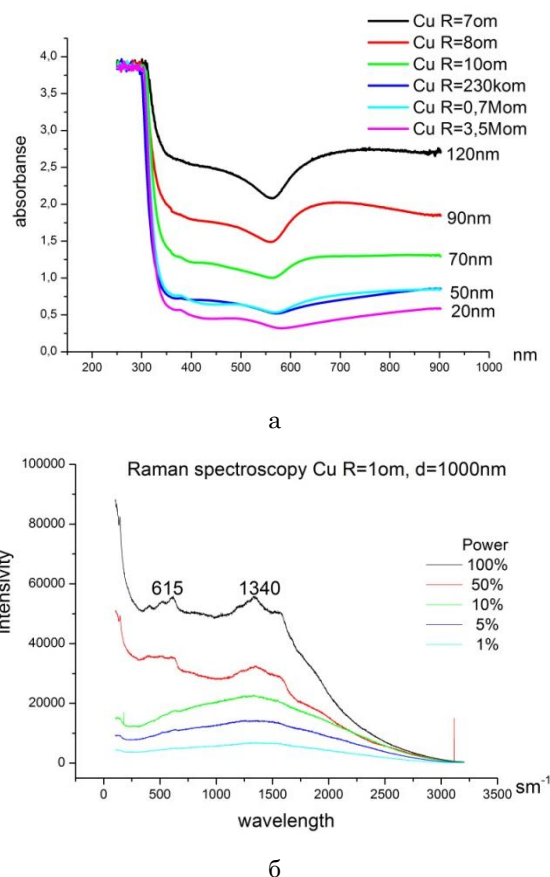


Рис. 2. – Оптические спектры: спектр поглощения медной пленки разной толщины на стекле (а); спектр КР медной пленки ( $d = 1000 \text{ нм}$ ) при разной интенсивности возбуждающего света КР (б). Медная пленка напыленная на подложку разогретую до  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  (cat.no.7102).

приведены спектры КР пленки меди с сопротивлением 1 Ом, нанесенную на стеклянную подложку с температурой  $300^\circ\text{C}$  при различных интенсивностях возбуждающего света КР. При таком режиме напыления атомы меди внедряются в матрицу стекла, присоединяются к мостиковому кислороду, устойчивы к механическим воздействиям. В спектрах КР присутствует полоса меди (615 нм) [6] и полоса (1340 нм), характерная для стеклянной подложки. На рис. 3 а приведены спектры КР тонких пленок меди с сопротивлением 7, 8 и 10 Ом, нанесенных на стеклянные подложки с различной напряженностью ( $E = 80, 74 \text{ и } 70 \text{ В/см}$ ) поля электронного испарителя вакуумной установки. Спектры КР пленок имеют различный вид при возбуждении светом с длиной волны 630 и 785 нм, из-за различной структуры пленок, спектрального состава излучения стекла. Пленка с сопротивлением  $8 \text{ Ом/см}^2$  поглощает сильнее, чем пленка с сопротивлением 7 Ом, и слабее, чем пленка с сопротивлением 10 Ом (рис. 2а). Однако она имеет наибольшую интенсивность КР (полосы  $1600 \text{ см}^{-1}$  и  $1850 \text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует о наличии нелинейных оптических свойств, которые связаны с фрактальной структурой агрегатов пленки. Известно, что фрактальная структура агрегатов приводит к возникновению значительных оптических нелинейностей на частоте поверхностного плазмона. В силу присущей фрактальным агрегатам локальной анизотропии

окружения каждой частицы, взаимной компенсации локального поля не происходит. Поэтому, оптическое излучение индуцирует электродинамические взаимодействия фрактальных частиц, и вблизи частиц, составляющих фрактал, возникают локальные поля в десятки раз превышающие среднее поле, которое возбуждает плазмонные колебания [5]. Это сопровождается появлением резонансов электромагнитного поля внутри металлических частиц пленки, переносом электронов из частиц металла в матрицу стекла, которые приводят к увеличению интенсивности излучения. Подобные эффекты наблюдались в подложках с медными слоями с сопротивлением несколько  $\text{k}\Omega/\text{cm}^2$ , хотя интенсивность спектра КР была меньше.

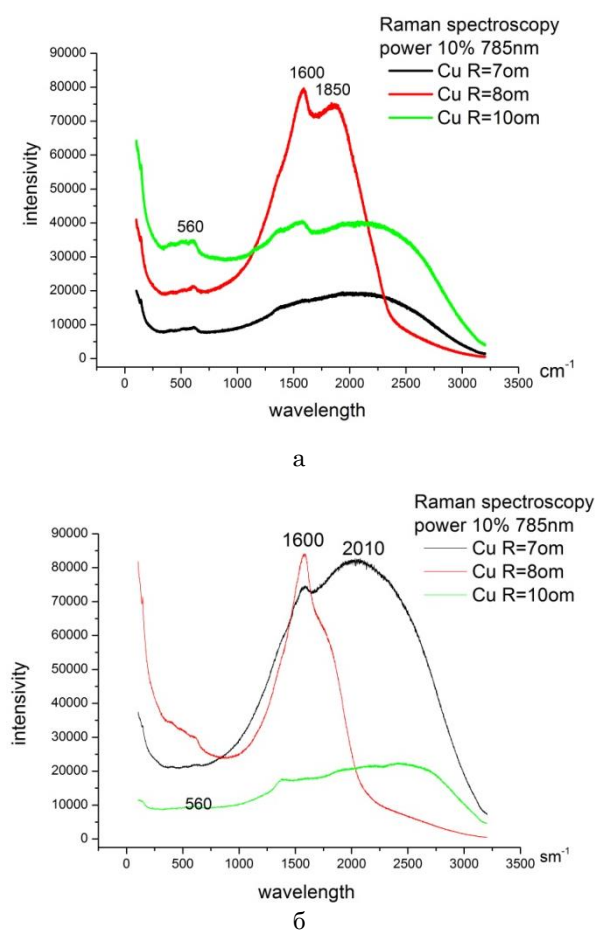


Рис. 3 – Спектр КР медных пленок на стеклянной подложке: при одной экспозиции (а), при двойной экспозиции (б)

В результате однократного действия возбуждающего света КР на поверхность медной пленки, которая напылена в разных режимах на стеклянную подложку, пленка меняет размер, цвет и структуру в большей степени, чем размер апертуры светового пятна КР. Внутри пленок под воздействием внешних факторов может происходить протекание разнообразных процессов, например восстановление меди пленки в результате воздействия света КР. Это обусловлено тем, что система подложка-пленка является неравновесной. Такая неравновесность есть следствие напряжений, которые имеются в пленке и подложке. При наличии внешнего воздействия, эти напряжения релаксируют. Это приводит к потере непрерывности пленки, к стимуляции процессов рекристаллизации [7, 8]. Поверхность медной пленки при воздействии возбуждающего света КР не меняет размер, цвет и структуру. Пленка имеет меньшее сопротивление (большую толщину), которая сконденсирована на разогретое стекло выше температуры стеклования. Тонкая пленка находится в равновесии с подложкой, имеет хорошую адгезию и устойчива к внешнему воздействию.

#### 4. ВЫВОДЫ

Тонкая медная пленка, сконденсированная на стеклянную, люминесцирующую подложку при комнатной температуре, характеризуется наличием оптических резонансов. Резонансы можно идентифицировать путем сравнения спектров поглощения и КР при различных длинах волн возбуждающего света. Среди пленок с близким уровнем поглощения, пленки с наибольшей амплитудой сигнала КР, имеют оптимальную структуру, обладают максимальным значением оптических резонансов. Под влиянием возбуждающего света меняется спектр КР и цвет таких пленок.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках ведомственной темы Национальной академии наук Украины номер государственной регистрации 0116U007624, ответственный исполнитель Технический центр НАН Украины.

### Identification of the Plasmon-resonance Characteristics of Thin Metallic Films

M.Yu. Barabash

Technical Centre NAS of Ukraine, 13, Pokrovskaya Str., 04070 Kiev, Ukraine

In this paper, the properties of thin (10-100 nm,  $R > 7 \Omega$ ) copper films deposited on glass substrates at  $T = 300 \text{ K}$  are considered. The thin films were produced by thermal evaporation in a vacuum with a residual gas pressure ( $10^{-2}$ - $10^{-3} \text{ Pa}$ ). The substrates had luminescence under exciting by Raman light (Raman scattering) of 30 mW power, with a wavelength of 785 nm. The resonances were identified by comparing the absorption and Raman spectra at excitation wavelengths of 633 and 785 nm. Among films with a close absorption level, films with the largest amplitude of the Raman signal had a structure with the maximum value of optical resonances. Under the influence of exciting light of 30 mW, the Raman spectrum and the



color of these films changed. Copper films deposited on glass substrates at a temperature of 300 °C with an electrical resistivity  $R < 0.5 \Omega/\text{square}$  did not have pronounced Raman peaks, their Raman spectrum and color did not change under 300 mW excitation light with a wavelength  $\lambda$  of 785 nm.

**Keywords:** Optical resonance, Thin films, Raman scattering, Clusters.

## Ідентифікація плазмонно-резонансних характеристик тонких металевих плівок

М.Ю. Барабаш

*Технічний центр НАН України, вул. Покровська, 13, 04070 Київ, Україна*

У роботі розглядаються властивості тонких (10-100 нм,  $R > 7 \text{ Ом}$ ) мідних плівок, нанесених на скляні підкладки при  $T = 300 \text{ К}$ . Тонкі плівки були отримані методом термічного напилення в вакуумі з тиском залишкових газів ( $10^{-2}$ - $10^{-3} \text{ Па}$ ) Підкладки мали люмінесценцію під дією збуджуючого світла комбінаційного розсіювання (КР) потужністю 30 мВт, з довжиною хвилі  $\lambda = 785 \text{ нм}$ . Резонанси ідентифікувалися шляхом порівняння спектрів поглинання і КР при довжинах хвиль збуджуючого світла 633 і 785 нм. Серед плівок з близьким рівнем поглинання, плівки з найбільшою амплітудою сигналу КР, мали структуру, з максимальним значенням оптичних резонансів. Під впливом збуджуючого світла потужністю 30 мВт змінюється спектр КР і колір таких плівок. Мідні плівки нанесені на скляні підкладки з температурою  $300^\circ\text{C}$  з електроопору  $R < 0,5 \text{ Ом/квдрат}$  не мали виражених піків КР, їх спектр КР і колір не змінювався під дією збуджуючого світла КР потужністю 300 мВт,  $\lambda = 785 \text{ нм}$ .

**Ключові слова:** Оптичний резонанс, Тонкі плівки, Раманівська спектроскопія, Кластери.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ю.И. Петров, *Кластеры и малые частицы* (Москва: Наука, 1986) (Yu.I. Petrov *Klasteri i malie chastizi*. Moscow: Nauka, 1986).
2. U. Kreibitz, M. Vollmer *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer-Verlag: Berlin: 1995).
3. С.В. Карпов, В.В. Слабко, *Оптические и фотофизические свойства фрактально структурированных солей металлов* (Новосибирск: СО РАН: 2003). (Karpov S.V., Slabko V.V. *Optichiskie I fotofizicheskie svoystva fractal'no strukturirovanih zoley metallov*. Novosibirsk, press: SO RAN: 2003).
4. В.И. Арбузов, *Основы радиационного оптического материаловедения* (Санкт-Петербург: СПГУИТМО, 2008). (Arbuzov V.I. *Osnovi radiazionnogo opticheskogo materialovedeniya*, SPb: SPbGUITMO: 2008).
5. A.V. Butenko, Yu.E. Danilova, P.A. Chubakov, S.V. Karpov A.K. Popov, S.G. Rautian, V.P. Safonov, V.V. Slabko, V.M. Shalaev, M.I. Stockman, *Z. Phys. D* **17**, 283 (1990).
6. Philippe Colombari, Henry D. Sreieber, *J. Roman Spectroscopy* **36** No 9, 857 (2005).
7. С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, *УФН* **168** No 10, 1083 (1998). (Kukushkin S.A., Osipov A.V., *Prozessi kondensazii tonkih plenok*, UFN **168** No10 (1998)).
8. N.F. Morozov M.V. Paukshto P.E. Tovstik, *Proc. Int. Conf. and Exhib.: "Micro-Mat 97"* 218 (Berlin: 1997).