

06

Формирование плотных массивов наночастиц золота в тонких пленках стабилизированного диоксида циркония методом магнетронного распыления

© *О.Н. Горшков, И.Н. Антонов, Д.О. Филатов, М.Е. Шенина, А.П. Касаткин, Д.А. Павлов, А.И. Бобров*

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород
E-mail: epsilonbox@yandex.ru

Поступило в Редакцию 22 июля 2015 г.

Методом послойного магнетронного осаждения с последующим отжигом сформированы слои наночастиц (НЧ) Au в пленках стабилизированного диоксида циркония (СДЦ) на подложках из плавленного кварца. Сформированные структуры исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения на поперечных срезах и спектроскопии оптического поглощения. Результаты ПЭМ-исследований показывают формирование НЧ Au диаметром 2–3 nm, сосредоточенных в тонком слое внутри пленки СДЦ. Спектры оптического поглощения исследуемых образцов демонстрируют пики резонансного плазмонного поглощения в НЧ Au с длиной волны максимума ~ 650 nm. Определены зависимости геометрических и структурных характеристик массивов НЧ Au (размеры, плотность, толщина слоя НЧ Au и др.) от условий формирования, установлены режимы формирования плотных массивов НЧ Au, в которых возможны коллективные плазмонные возбуждения.

Исследования новых многофункциональных нанокompозитных материалов на основе массивов металлических наночастиц (НЧ) в диэлектрических матрицах в последние годы привлекают значительное внимание [1,2] в связи с перспективами применения таких материалов в плазмонике [3,4], нелинейно-оптических и оптоэлектронных устройствах [5,6], устройствах энергонезависимой компьютерной памяти [7,8] и др. Наиболее распространенным методом формирования подобных материалов является ионная имплантация атомов металла с последующим отжигом [9]. Данный метод позволяет формировать

массивы НЧ из широкого спектра металлов в различных матрицах и совместим с микроэлектронными технологиями. Однако высокие дозы ионов, требуемые для формирования плотных массивов НЧ этим методом, приводят к радиационному повреждению диэлектрической матрицы, а ионно-синтезированные НЧ имеют значительный разброс по размерам [10].

Альтернативным методом формирования НЧ в диэлектрических матрицах является послойное осаждение слоев диэлектрика и металла с последующим отжигом [2,7,11]. В таких структурах уже на стадии формирования с высокой точностью контролируется расположение НЧ в толще пленки. Кроме того, метод послойного осаждения позволяет эффективно решать актуальную задачу плазмоники — формирование плотных массивов НЧ, в которых возможны коллективные плазмонные возбуждения [3,12]. Критерием высокой плотности массива НЧ, при которой возникает эффект коллективизации плазмонного резонанса (ПР), является условие, когда параметр $a = D/l$ (где D — средний диаметр частицы, а l — среднее расстояние между НЧ) становится близким к единице [13].

Наиболее исследованными в настоящее время являются структуры с НЧ Au в матрицах SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ и др. [12,14]. К перспективным оксидным матрицам относят также стабилизированный диоксид циркония (СДЦ) [15]. Впервые о формировании НЧ металла (НЧ Zr) в СДЦ методом ионной имплантации сообщалось в работах [16–18]. В дальнейшем в работах [19,20] были изучены процессы формирования тем же методом НЧ Au в СДЦ. В работе [8] описан частный случай создания НЧ Au при отжиге структур СДЦ (25 nm)/Au(1 nm)/СДЦ(25 nm), сформированных методом магнетронного осаждения на подложках Si, когда при температурах ~ 450°С островковая пленка Au трансформируется в слой сферических НЧ диаметром $D = 2–3$ nm, сосредоточенных в слое толщиной $d_0 \sim 10$ nm. Вместе с тем формирование плотных массивов НЧ Au в пленках СДЦ методом послойного осаждения остается малоизученным.

В данной работе исследованы особенности процесса формирования плотных массивов НЧ Au в тонких пленках СДЦ методом послойного магнетронного осаждения. Целью работы являлось установление зависимости геометрических параметров НЧ Au (размеры, концентрация и др.) от условий технологического процесса формирования НЧ (эффективная толщина слоя Au d_{Au} , длительность отжига t_A),

обеспечивающих формирование плотных массивов НЧ Au, в которых возможны коллективные плазмонные возбуждения.

Исследуемые структуры общей толщиной ~ 40 nm формировались методом магнетронного распыления на установке Torr International 2g1-1g2-eb4-th1. Пленки СДЦ (12 mol.% Y_2O_3) толщиной ~ 20 nm осаждались на подложки из плавленого кварца при температуре 300°C ВЧ-магнетронным распылением в газовой смеси $Ar-O_2$ (50/50%). Далее при температуре подложки 200°C на поверхность пленки СДЦ методом магнетронного распыления на постоянном токе в атмосфере Ar осаждались слои Au эффективными толщинами $d_{Au} = 0.5-2$ nm, которые закрывались слоем СДЦ толщиной ~ 20 nm, осажденным в тех же режимах, что и нижний слой СДЦ. Кроме того, были сформированы аналогичные образцы для исследований структуры НЧ Au методом ПЭМ высокого разрешения на поперечных срезах. Толщина слоев СДЦ и d_{Au} задавалась временем осаждения и калибровалась для определенных режимов осаждения по данным ПЭМ. Сформированные структуры СДЦ/Au/СДЦ отжигались в потоке Ar при температуре $T_A = 450 \pm 10^\circ\text{C}$. С целью изучения процессов формирования плотных массивов НЧ Au время отжига t_A выбиралось равным 2 min, 1 и 2 h. ПЭМ-исследования проводились на электронном микроскопе Jeol JEM 2100/F. Оптические свойства структур исследовались методом спектроскопии оптического поглощения в диапазоне длин волн 185–1800 nm с помощью спектрофотометра Cary 6000i в схеме на пропускание.

Данные ПЭМ показали, что при отжиге ($t_A = 2$ min) структур СДЦ/Au ($d_{Au} = 1$ nm)/СДЦ/Si формируются НЧ Au с $D = 2.3 \pm 0.4$ nm, $l = 3.7 \pm 1.6$ nm и поверхностной плотностью $N_s = (7.3 \pm 6.3) \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, сосредоточенные в пределах слоя толщиной $d_0 \sim 10$ nm в толще пленки СДЦ на равном расстоянии от поверхности и подложки (рис. 1, a). Соответствующая объемная плотность в слое толщиной $d_0 \sim 10$ nm $N \sim 7.3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. При этом объемная доля НЧ Au в указанном выше слое составляет 0.0111, а параметр $a = 0.62$. Изображения ПЭМ высокого разрешения (рис. 1, b) свидетельствуют, что НЧ Au имеют монокристаллическую структуру. Слои СДЦ имеют поликристаллическую структуру с размерами зерен 5–15 nm (рис. 1, b).

На рис. 2, a представлены типичные спектры оптического пропускания образцов СДЦ/Au/СДЦ/SiO₂ после отжига при 450°C в течение 2 min. В спектрах структур с толщинами d_{Au} , составляющими 1 и 2 nm, на фоне полос интерференции в тонких пленках СДЦ наблюдаются

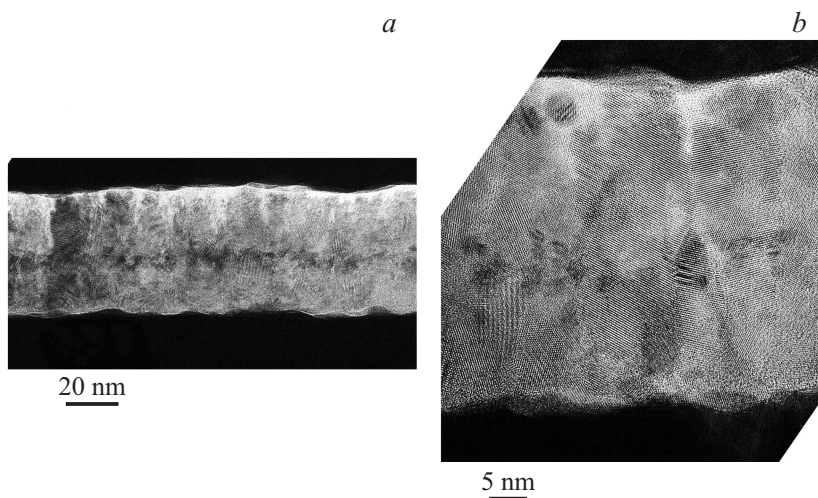


Рис. 1. Изображения ПЭМ поперечного среза структуры СДЦ/Au (1 nm)/СДЦ/Si с эффективной толщиной слоя Au 1 nm после отжига при 450°C в течение 2 min. Ускоряющее напряжение — 180 kV.

полосы ПР в НЧ Au. На рис. 2, *b* приведены спектры плазмонного оптического поглощения, рассчитанные на основании экспериментальных спектров оптического пропускания. Полосы ПР в НЧ Au находятся в диапазоне длин волн 593–667 nm, а их интегральная интенсивность растет как с ростом d_{Au} , так и с увеличением t_A при фиксированной величине d_{Au} . Положение полос смещается в сторону больших длин волн как с увеличением толщины пленки Au, так и с увеличением времени отжига для случая каждой из толщин d_{Au} . Из спектров плазмонного оптического поглощения на основе теории Ми и Максвелла Гарнетта [13,21] были сделаны оценки параметров НЧ: средний диаметр D , поверхностная концентрация N_s (а также объемная концентрация N в расчете на слой толщиной $d_0 \sim 10$ nm) и объемная доля НЧ NV. На основании этих данных вычислялся параметр a для различных t_A и d_{Au} (см. таблицу).

Данные таблицы свидетельствуют, что формирование НЧ Au происходит при температуре отжига 450°C уже в течение первых минут (2 min). Дальнейшее увеличение длительности отжига приводит

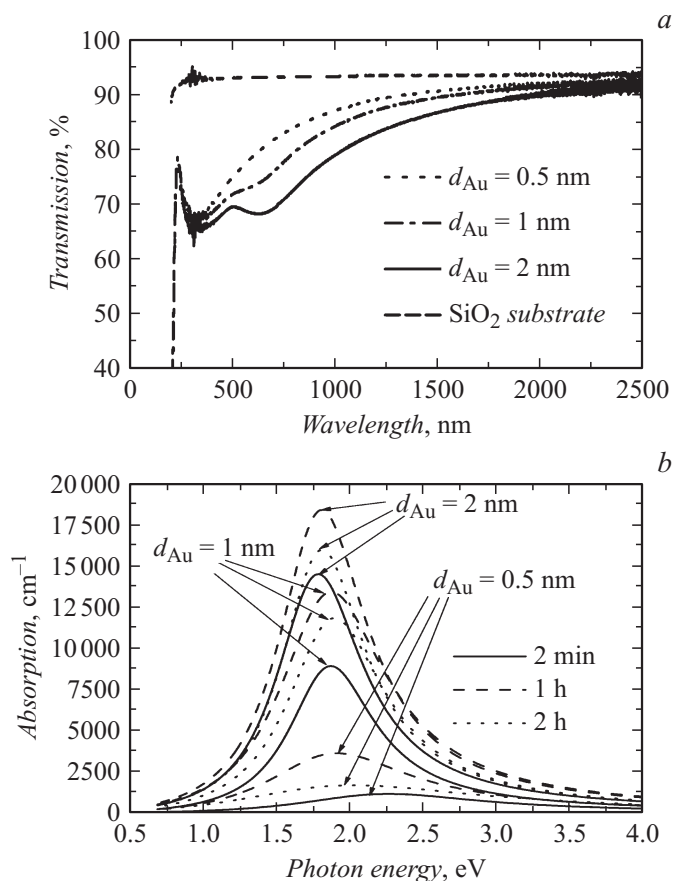


Рис. 2. *a* — спектры оптического пропускания структур СДЦ/Au/СДЦ/SiO₂ после отжига при 450° в течение 2 min. *b* — спектры плазмонного оптического поглощения структур СДЦ/Au/СДЦ/SiO₂.

к росту концентрации НЧ Au практически для всех исследованных толщин пленок Au. Следует отметить, что максимальное значение концентрации НЧ Au наблюдается при $d_{Au} = 0.5$ nm и $t_A = 2$ h, при этом средний диаметр НЧ Au уменьшался до ~ 0.72 nm. Уменьшение диаметра частиц свидетельствует о распаде НЧ Au в результате того,

Средний диаметр D , поверхностная N_s и объемная N концентрации НЧ Au, объемная доля НЧ NV и параметр плотности массива НЧ Au a

d_{Au}, nm	t_A	D, nm	N, cm^{-3}	N_s, cm^{-2}	NV	$a = D/l$
0.5	2 min	1.1	$4.7 \cdot 10^{18}$	$4.7 \cdot 10^{12}$	0.0028	0.23
	1 h	1.2	$1.1 \cdot 10^{19}$	$1.1 \cdot 10^{13}$	0.0097	0.40
	2 h	0.72	$3.4 \cdot 10^{19}$	$3.4 \cdot 10^{13}$	0.0068	0.42
1	2 min	1.9	$4.0 \cdot 10^{18}$	$4.0 \cdot 10^{12}$	0.0151	0.38
	1 h	1.6	$5.0 \cdot 10^{18}$	$5.0 \cdot 10^{12}$	0.0281	0.36
	2 h	1.7	$8.6 \cdot 10^{18}$	$8.6 \cdot 10^{12}$	0.0223	0.50
2	2 min	1.9	$8.3 \cdot 10^{18}$	$8.3 \cdot 10^{12}$	0.0274	0.54
	1 h	1.8	$1.1 \cdot 10^{19}$	$1.1 \cdot 10^{13}$	0.0346	0.60
	2 h	1.9	$7.9 \cdot 10^{18}$	$7.9 \cdot 10^{12}$	0.0284	0.53

Неопределенность оценок всех параметров составляла $\sim 10\%$

Оценки в рамках теории Максвелла Гарнетта

1	2 min	2.0	$3.7 \cdot 10^{18}$	$3.7 \cdot 10^{12}$	0.0153	0.31
---	-------	-----	---------------------	---------------------	--------	------

что процесс эмиссии атомов Au из наночастиц в объем СДЦ начинает превалировать над процессом присоединения атомов Au к НЧ [22]. В случае эффективной толщины пленки 1 и 2 nm средний диаметр НЧ с ростом t_A в интервалах порядка неопределенности оценки D оставался постоянным.

Значения размеров и концентрации НЧ Au, определенные из спектров оптического пропускания в рамках подходов Ми и Максвелла Гарнетта практически совпадают, что обусловлено невысоким относительным объемом, занимаемым НЧ, и оказываются несколько заниженными по сравнению с данными ПЭМ (см. таблицу и рис. 1). Указанное расхождение может быть связано с тем, что в случае ПЭМ оказалась недостаточной статистика для определения параметров НЧ (данные ПЭМ получены с локальной ($\sim 50 nm$) области образца), в то время как оптические данные являются интегральными и получены с площади $\sim 1 mm^2$. Из таблицы видно, что параметр a увеличивается от 0.23 до 0.6 с ростом как эффективной толщины пленки d_{Au} , так и времени отжига t_A , что свидетельствует об уплотнении массивов НЧ Au. Экспериментально этот эффект проявляется в смещении полосы ПР в

область длин волн ~ 650 nm (рис. 2, *b*) и обусловлен коллективизацией плазмонных возбуждений в массивах НЧ Au в СДЦ [12] (для массивов изолированных НЧ Au в матрице СДЦ полоса плазмонных возбуждений находится в диапазоне 590–600 nm [19,20]).

Таким образом, в представленной работе исследованы особенности процесса формирования плотных массивов НЧ Au в тонких пленках СДЦ методом послойного магнетронного осаждения. Показано, что в тонком слое внутри пленки СДЦ формируются НЧ Au диаметром 2–3 nm. Определены зависимости размеров, концентрации, относительного объема НЧ Au от условий формирования. Установлены режимы формирования плотных массивов НЧ Au, в которых возможны коллективные плазмонные возбуждения.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках проектной части госзадания № 3.2441.2014/К. При выполнении работы использовано оборудование Центра коллективного пользования — Научно-образовательного центра „Физика твердотельных наноструктур“ Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Список литературы

- [1] Functional Materials: Preparation, Processing and Applications / Eds Banerjee S., Tyagi A.K. Elsevier, 2011.
- [2] Zenkevich A., Lebedinskii Yu., Gorshkov O. et al. // Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites / Ed. B. Reddy. Rijeka: InTech., 2011. P. 317–340.
- [3] Banerjee P., Conklin D., Nanayakkara S. et al. // ACSNano. 2010. V. 4. N 2. P. 1019.
- [4] Introduction to Plasmonics: Advances and Applications / Eds Szunerits S., Boukherroub R. Pan Stanford, 2015.
- [5] Novotny L., Hecht B. Principles of Nano-Optics / 2nd ed. Cambridge University Press, 2012. 584 p.
- [6] Mattei G., Mazzoldi P., Bernas H. // Topics Appl. Phys. 2010. V. 116. P. 287.
- [7] Guan W., Long S., Jia R. et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 062 111.
- [8] Тухов С.В., Горшков О.Н., Павлов Д.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 9. С. 9.
- [9] Nanoparticle Technology Handbook / Eds Hosokawa M., Nogi K., Naito M., Yokoyama T. 2nd edition. Elsevier, 2012.

- [10] *Stepanov A.L., Khaibullin I.B.* // Rev. Adv. Mater. Sci. 2005. V. 9. P. 109.
- [11] *Cho S.H., Lee S., Kub D.Y.* et al. // Thin Solid Films. 2004. V. 68. P. 447.
- [12] *Pavaskar P., Hsu I.-K., Theiss J.* et al. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. P. 034 302.
- [13] *Mie G.* // Annalen der Physic. 1908. V. 3. P. 25.
- [14] *Anghinolfi L.* Self-Organized Arrays of Gold Nanoparticles: Morphology and Plasmonic Properties. Springer Theses, 2014.
- [15] *Кузьминов Ю.С., Ломонова Е.Е., Осико В.В.* Тугоплавкие материалы из холодного тигля. М.: Наука, 2004. 369 с.
- [16] *Горшков О.Н., Грачева Т.А., Касаткин А.П.* и др. // Высокочистые вещества. 1995. № 2. С. 85.
- [17] *Горшков О.Н., Грачева Т.А., Касаткин А.П.* и др. // Поверхность. 1997. № 1. С. 15.
- [18] *Горшков О.Н., Новиков В.А., Касаткин А.П.* // Неорг. матер. 1999. Т. 35. № 5. С. 502.
- [19] *Горшков О.Н., Павлов Д.А., Трушин В.Н.* и др. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 4. С. 60.
- [20] *Горшков О.Н., Шенина М.Е., Касаткин А.П.* и др. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 11. С. 62.
- [21] *Arnold G.W.* // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. N 10. P. 4466.
- [22] *Tettelbaum D.I.* et al. // Vacuum. 2005. V. 78. P. 519.