

Топологический размерный эффект в кластерных пленках диоксида олова, полученных методом реактивного распыления

© Л.С. Максименко, И.Е. Матяш, О.Н. Мищук, С.П. Руденко, Б.К. Сердега[†]

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины
03028 Киев, Украина

(Получена 27 августа 2012 г. Принята к печати 12 сентября 2012 г.)

В наноразмерных пленках диоксида олова, полученных методом реактивного распыления, исследованы оптические свойства методом внутреннего отражения и техникой модуляционной поляриметрии. Измерены угловые и спектральные характеристики коэффициентов отражения линейно поляризованных излучений R_s^2 и R_p^2 , в которых электрическое поле волны перпендикулярно и параллельно плоскости падения, а также характеристики их физической разности $\rho = R_s^2 - R_p^2$. Из результатов измерения следует: наличие конечной проводимости пленки за счет легирования приводит к проявлению в них поверхностного плазмонного резонанса; форма спектральных и угловых характеристик параметра ρ свидетельствует о кластерной структуре пленки, что согласуется с фазовой топологией по методу атомно-силовой микроскопии; несферическая форма кластеров приводит к расщеплению резонансов и к зависимости их параметров от угла падения, что определяет топологический размерный эффект.

1. Введение

Исследования материалов в нанофазном состоянии, характерных объектов современной физики твердого тела, сопровождаются проявлением ряда особенностей, которые возникают при взаимодействии с ними электромагнитного излучения. Одна из этих особенностей представляется в виде классического размерного эффекта, суть которого состоит в изменении параметров отклика электронной системы кластеров на внешнее излучение, когда их габариты становятся соразмерны с длиной свободного пробега электронов [1]. Эффект проявляется при регистрации спектральных характеристик отражения, пропускания или рассеяния электромагнитного излучения. При уменьшении толщины пленок до значений, сравнимых с величиной шероховатости их поверхности, возникает разновидность классического эффекта, которая носит название топологический размерный эффект [2,3]. Эффект наблюдается при использовании тех же оптических методов, а для его идентификации используются топологические характеристики поверхности, получаемые в основном атомно-силовой микроскопией (АСМ).

Однако современная нанотехнология оперирует огромным множеством композитных пленок, толщины которых превышают средний размер кластеров, или даже состоящих из отличающихся размерами групп кластеров. Наличие в них внутренней поверхности становится фактором, который вносит существенный, а то и решающий вклад в их свойства, и поэтому является ограничивающим информационную эффективность метода АСМ. В этом случае такие понятия, как морфология пленок и топология кластеров, из которых они состоят, становятся слабо различимыми. Ради конкретности терминологии будем считать, что величина и знак потенциала поверхности кластеров определяет

морфологию пленки, а их форма и габариты, от которых зависят электродинамические свойства пленки, определяют топологический размерный эффект.

Вот почему для исследования внутренней структуры такого типа объектов по-прежнему привлекаются традиционные или в лучшем случае модифицированные методы. Так, сканирующая электронная микроскопия в пропускании позволяет получить из угловых характеристик сведения о трехмерной форме частиц. А угловая эллипсометрия, дополненная спектральной, способна установить в нанокompозите (пористый кремний)–(оксид олова) неравномерное распределение по толщине второй компоненты состава [4]. В работе [5] излагается ближнеполевая сканирующая оптическая микроскопия, которая позволяет не только исследовать поверхность с высокой локальностью, но и модифицировать ее структуру. Линейная зависимость ширины полосы поверхностного плазмонного резонанса (ППР) от обратного радиуса частицы исследована в работе [6], а в [2] показано, что увеличение отношения длины свободного пробега к размеру наночастицы (высоте нанодиска) приводит к расширению плазмонного резонанса и к его смещению в красную сторону. Анизотропия поверхности с точки зрения механизма рассеяния носителей тока рассмотрена в [7], что может быть актуально для сложных по составу нанокристаллов с полярными поверхностями. К этому уместно добавить, что в [8] непосредственно наблюдается поляризационная анизотропия в плоскости (названная в [9] анизотропией формы), где применяется модуляция линейно поляризованного нормально падающего излучения и его регистрация в пропускании.

Использованный в [8] метод модуляции поляризации (МП), как нами ранее показано [10], обладает рядом с высокой обнаружительной способностью относительно величины диэлектрической анизотропии также и расширенным (5–6 порядков) динамическим диапазоном ее измерения. А регистрацией коэффициентов внутреннего

[†] E-mail: bserdega@gmail.com

отражения с применением техники МП и, что особенно важно, их физической разности получают многовариантные характеристики при исследовании нанобъектов в пространстве нескольких координат (угла падения излучения, его длины волны, толщины пленки, состава и т.д.). Использование информативных способностей метода для обнаружения топологических характеристик на примере исследования кластерных пленок диоксида олова SnO_2 является задачей данной работы.

2. Получение образцов и техника эксперимента

Образцы в виде наноразмерных по толщине пленок изготавливались в атмосфере воздуха методом реактивного распыления [11] водного раствора, содержащего SnCl_4 , на нагретую до 450°C стеклянную подложку. В качестве легирующей добавки использовался раствор SbCl_5 , что обеспечивало повышение электропроводности пленок до величин $\sigma = 10\text{--}50 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Подложка толщиной 1 мм в контакте со стеклянным сегментом составляла полуцилиндр, что в целом представляло трехслойную систему стекло–пленка–воздух. По сведениям, полученным из фазовой топологии АСМ образца (рис. 1), следует, что пленка имеет толщину 110 нм и состоит из контактирующих между собой кластеров с небольшим разбросом по размерам.

Измерялись с применением техники МП коэффициенты внутреннего отражения линейно поляризованного излучения R_s^2 и R_p^2 , а также поляризационной разности ρ , при измерении которой азимуты поля волны периодически с частотой 50 кГц становятся параллельны (p -поляризация) и перпендикулярны (s -поляризация) плоскости падения на призму полного внутреннего отражения. Главная особенность методики МП состоит именно в получении параметра $\rho = R_s^2 - R_p^2$, который является физической разностью коэффициентов отражения интенсивности излучений с ортогональными состояниями поляризации. Необходимость в этом параметре диктуется прежде всего его информационной эффективностью, повышенной за счет того обстоятельства, что, будучи продуктом операции вычитания, он имеет признаки производной, свойственной дифференциальной спектроскопии [12]. Кроме того, получаемый результат, являясь физической разностью двух слагаемых, оказывается достоверным даже тогда, когда сигнал разности меньше уровня шума s - и p -функций и особенно его временных нестабильностей, которые сопровождают последовательное измерение характеристик. В значительной степени это обусловлено тем, что регистрация зависимостей R_s^2 и R_p^2 , производимая на высокой частоте поляризационной модуляции излучения ($5 \cdot 10^4$ Гц), происходит практически одновременно.

Линейно поляризованное излучение (гелий-неоновый лазер или монохроматор с галогенной лампой и линейным поляризатором) направлялось на полуцилиндр

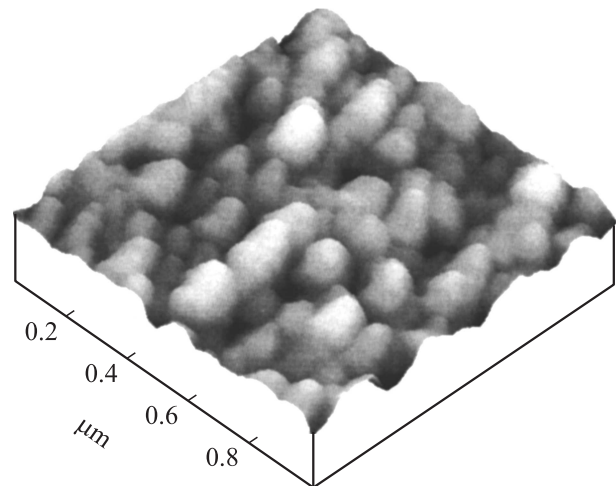


Рис. 1. Фазовая АСМ-топология пленки.

с исследуемой пленкой на его плоской поверхности. Отраженное излучение детектировалось кремниевым или германиевым фотодиодом и регистрировалось селективным усилителем с синхронно-фазовым детектором. В нем фазой опорного сигнала устанавливался положительный знак функций $\rho(\lambda, \theta)$, соответствующий условию $R_s^2 > R_p^2$, обычно выполняющемуся при ненарушенном внутреннем отражении в диапазоне углов, меньших критического $\theta < \theta_{cr}$. Более детальное описание методики МП применительно к регистрации параметров внутреннего отражения изложено в [10].

Зависимости коэффициентов R_s^2 , R_p^2 и параметр $\rho = R_s^2 - R_p^2$ от угла падения излучения θ на полуцилиндр измерялись при определенных длинах волн, а их спектральные характеристики в диапазоне $\lambda = 400\text{--}1300$ нм — при фиксированных углах.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 показаны коэффициенты отражения ортогонально поляризованных излучений R_s^2 и R_p^2 , а также их разность в виде параметра ρ в зависимости от угла падения излучения при длине волны 1000 нм. Выбор указанной длины волны определялся тем обстоятельством, что при ней в поляризационных характеристиках проявляются характерные для явления ППР признаки, а именно возникновение „аномального“ отражения при углах падения, больших критического θ_{cr} , за счет изменения соотношения $R_s^2 = R_p^2$ и появление вследствие этого отрицательного знака параметра ρ ; наличие спада величины коэффициента R_p^2 в том же диапазоне углов. Здесь же уместно отметить, что в данном случае отмеченный признак резонансного взаимодействия излучения с электронной системой пленки имеет место и для s -поляризованного излучения, что является не свойственным сплошным однородным пленкам. Этот факт не противоречит природе ППР, ибо, как показано

в [13], в частицах вследствие кривизны их поверхности происходит отмена запрета на взаимодействие плазмонного возбуждения и внешнего s-поляризованного излучения, связанного с различием волновых векторов. Кроме того, нами в [14] показано, что условие фазового синхронизма, необходимое для резонансного взаимодействия, может выполняться в кластерных пленках и для s-поляризованного излучения, причем в диапазоне углов, зависящем от формы кластеров.

О том, что в параметре ρ содержится информация о степени резонансного взаимодействия излучения, свидетельствует рис. 3, на котором представлены его зависимости от угла θ при некоторых длинах волн. Как установлено, положительный знак параметра ρ , имеющий место при длинах волн 630 и 1300 нм, обязан нерезонансному отражению, нарушенному наличием пленки на плоской поверхности полуцилиндра, вследствие чего зависимости $R_p^2(\theta)$ и $R_s^2(\theta)$ сохраняют нормальное докритическое взаимоотношение $R_s^2 > R_p^2$. При этом в

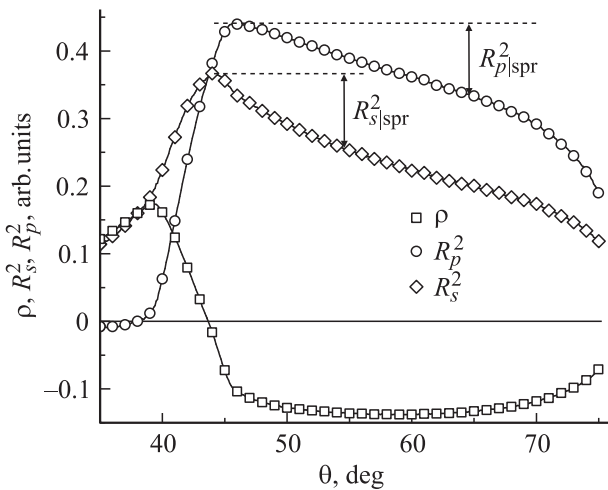


Рис. 2. Зависимости коэффициентов $R_s^2(\theta)$, $R_p^2(\theta)$ и параметра $\rho(\theta)$ при $\lambda = 1000$ нм.

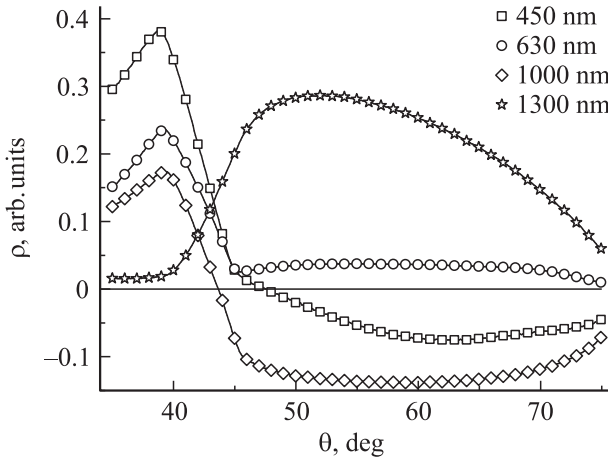


Рис. 3. Зависимости параметра $\rho(\theta)$ при λ , нм: 450, 630, 1000, 1300.

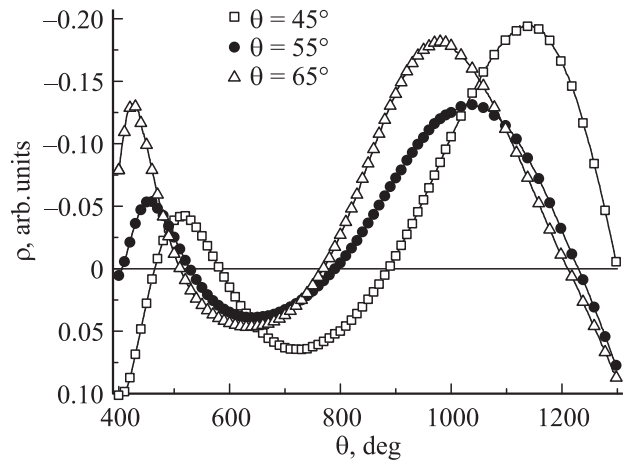


Рис. 4. Спектральные зависимости параметра $\rho(\lambda)$ при углах падения θ , град: 45, 55, 65.

их угловых зависимостях (не показано) отсутствует характерный для ППР спад, показанный на рис. 2 в диапазоне углов $\theta > \theta_{cr}$.

Наиболее выразительной иллюстрацией резонансных свойств пленки обладают спектральные характеристики параметра ρ , приведенные на рис. 4 для трех углов падения излучения. При этом отметим, что признаки резонанса в исходных характеристиках $R_s^2(\lambda)$ и $R_p^2(\lambda)$ имеют нечеткий вид, ибо содержатся в растянутых по длине волны уменьшения амплитуд при соответствующих длинах волн. Однако различия в амплитудах и форме зависимостей проявляются четким образом в разностной характеристике, которым является параметр ρ . Обратим внимание, что отрицательный знак параметра ρ в спектральных зависимостях свидетельствует, как и в угловых, о резонансной природе взаимодействия света с кластерной пленкой. Поэтому для придания характеристикам привычного для резонансных явлений вида их отрицательные значения изображены в верхней части координат. Именно наличие в угловых характеристиках отмеченных признаков ППР позволяет сделать вывод о том, что эти экстремумы в каждой из трех зависимостей отображают резонансный характер взаимодействием излучения с пленкой, причем обоих s- и p-состояний поляризации. Наблюдающиеся при одном и том же угле падения два экстремума в спектральной зависимости обязаны резонансным возбуждениям, природу которых обычно связывают с локальным при длинах волн излучения 420, 455, 516 нм, и поляритонным при $\lambda = 976, 1034, 1140$ нм ППР. Такое расщепление поверхностного резонанса свойственно как простым по составу пленкам, но перколяционным по структуре, так и композитным, состоящим из металлических кластеров в матрице диэлектрика [15]. Необычным же здесь является тот факт, что, во-первых, зависимость резонансной длины волны (частоты) от угла падения излучения наблюдается не только для поляритонного, но и для локального ППР. А во-вторых, величина расщепления

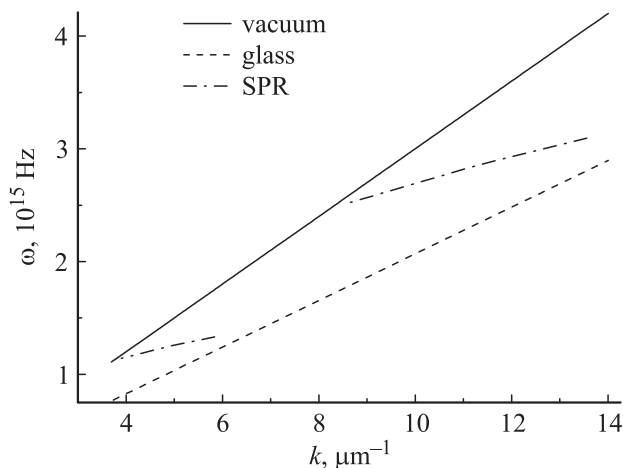


Рис. 5. Дисперсионные характеристики поверхностных плазмонов в пленке (штрихпунктирные) в сопровождении со световыми характеристиками в вакууме (сплошная) и в стекле (штриховая).

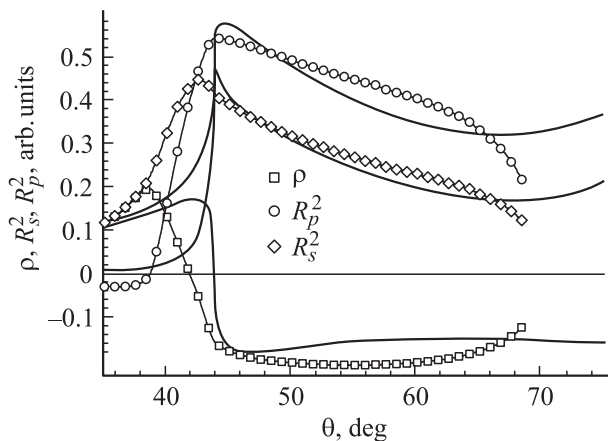


Рис. 6. Экспериментальные (точки) и расчетные (сплошные линии) зависимости коэффициентов $R_s^2(\theta)$, $R_p^2(\theta)$ и параметра $\rho(\theta)$. Расчет выполнен при параметрах: $N_p = n_p + ik_p$, $N_s = n_s + ik_s$; $n_s = 1.65$, $n_p = 1.7$; $k_s = 0.15$, $k_p = 0.25$; $\lambda = 1000$ нм, $d = 100$ нм.

оказалась превышающей полуширину каждого из резонансов, причем возрастающей с уменьшением угла, что напоминает запрещенную фотонную зону, свойственную рассмотренным в [16] упорядоченным структурам. Однако, как следует из фазовой АСМ-топологии (рис. 1), пленка состоит из слабо соприкасающихся кластеров, форма которых проектируется на плоскость в виде круга. Также такие обстоятельства, как малая доля нормализованной¹ по выражению [17], передачи резонансной энергии и неупорядоченное расположение кластеров, несмотря на небольшой их разброс по разме-

¹ Под этим термином, по всей видимости, подразумевается величина коэффициента отражения $R_{s|spr}^2$ s - или $R_{p|spr}^2$ p -поляризованного излучения, отсчитываемая в ординатах от соответствующего экстремума в угловой зависимости около θ_{cr} до текущего значения, как показано на рис. 2.

рам, лишают основания для вывода о фотонной природе спектральной характеристики. В таком случае однозначный ответ на вопрос о природе резонансов может быть получен из дисперсионных характеристик $\omega(k)$, приведенных на рис. 5. Как оказалось, оба возбуждения являются характерными для поляритонных волн, причем с практически одинаковой групповой скоростью. А тот факт, что они сильно разнесены по частоте, может быть связан с отмеченной в [2] зависимостью частоты плазмона от размеров частиц. В нашем случае таким размером может быть зависящее от угла падения сечение частиц в направлении поля волны. Поэтому уместно отмеченные особенности связывать с несферичностью кластеров, которые в силу особенностей использованной технологии их получения имеют эллипсоидную форму. Преимущественная ориентация кластеров в направлении их роста придает пленке свойство анизотропии диэлектрических свойств.

Для дополнительного обоснования такого вывода можно сослаться на [18], где это свойство промоделировано расчетом пропускания, величина которого кардинальным образом зависит от ориентации азимута поля волны относительно оси диполя. Непосредственное использование результатов расчета затруднено в силу его приближенности, но качественное согласие результатов в виде ориентационной зависимости параметра ρ является вполне приемлемым.

В связи с этим представляется целесообразным сопоставить результат экспериментальных угловых зависимостей коэффициентов отражения с рассчитанными по уравнению, полученному в [10] из формул Френеля для трехслойной структуры. В качестве подгоночного параметра использована величина анизотропии, выражаемая разницей комплексных показателей преломления. Учитывая, что толщина пленки значительно превышает размер кластеров, такая процедура представляется вполне обоснованной при условии придания пленке эффективных значений оптических констант. Расчет выполнен при использовании параметров, приведенных в подписи к рис. 6. Согласие представленных на нем кривых получено при единственно возможной комбинации величин показателей преломления и поглощения. Более чем удовлетворительному согласию результатов препятствовала латеральная неоднородность толщины образца, приведшая к сглаженному наклону кривых в окрестности критического угла, а также к расхождению характеристик при увеличенных углах, когда размер изображения выходной щели монохроматора занимает значительную часть поверхности образца. Несмотря на это, характеристика кластерных объектов с использованием изложенного метода представляется обоснованной для отображения трехмерного топологического эффекта.

4. Заключение

В пленке диоксида олова, состоящей из наноразмерных кластеров, обнаружен топологический размер-

ный эффект, суть которого состоит в проявлении ими нетипичных зависимостей поверхностного плазмонного резонанса от угла падения излучения и его длины волны. Первопричина эффекта заключена в несферической форме кластеров, обусловленной особенностями их роста в процессе реактивного распыления, который использовался для приготовления пленки. Показано, что в зависимости от угла падения и длины волны излучения в величине нормализованной резонансной энергии содержится информация о пространственной ориентации той части поверхности кластера, которая удовлетворяет условию фазового синхронизма, необходимого для возникновения ППР. Разумеется, что в данном случае речь идет о текстурированной структуре исследуемого объекта. В таком случае воспроизведение формы кластеров по результатам поляризметрических исследований представляется вполне реальной для разрешения задачей.

Вывод об анизотропии формы кластеров согласуется с результатом моделирования их оптических свойств. Совпадение экспериментальных и расчетных зависимостей, полученных из уравнения на основе формул Френеля, достигается при условии придания пленке неравных величин комплексных показателей преломления в направлениях поля s - и p -волны.

В слабо проводящих пленках вообще и в исследуемых в частности величина резонансной нормализованной энергии [17] невелика по причине малых значений коэффициентов поглощения и в лучшем случае составляет около 10% от падающего излучения. Регистрация на этом фоне отмеченных особенностей ППР традиционным методом становится проблематичной. Поэтому задача данной работы была решена использованием техники МП, информативным продуктом которой является параметр ρ , называемый поляризационной разностью коэффициентов отражения ортогонально-поляризованных излучений.

Авторы выражают искреннюю благодарность сотруднице института Л.В. Завьяловой за предоставление образцов.

Список литературы

- [1] М.Л. Дмитрук, О.С. Кондратенко, С.А. Коваленко, И.Б. Мамонтова. *Фізика і хімія твердого тіла*, **7** (1), 39 (2006).
- [2] U. Kreibig, M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters. Springer Series in Materials Science*. (Berlin, Springer-Verlag, 1995).
- [3] Б.Н. Хлебцов, А. Богатырев, Л.А. Дыкман, Н.Г. Хлебцов. *Опт. и спектр.*, **102** (2), 269 (2007).
- [4] В.В. Болотов, Н.А. Давлеткильдеев, А.А. Коротенко, В.Е. Росликов, Ю.А. Стенькин. *ЖТФ*, **81** (11), 52 (2011).
- [5] Г.С. Жданов, М.Н. Либенсон, Г.А. Марциновский. *УФН*, **168** (7), 801 (1998).
- [6] D. Dalacu, L. Martinu. *J. Opt. Soc. Am. B*, **18** (1), 85 (2001).
- [7] И.О. Мойсеев, А.А. Юшканов, Ю.И. Яламов. *Опт. и спектр.*, **105** (4), 667 (2008).
- [8] А.Е. Логунов. Автореф. канд. дис. (2009).
- [9] M. Born, E. Wolf. *Principles of Optics* (Cambridge, Cambridge University Press, 1964).
- [10] Л.И. Бережинский, Л.С. Максименко, И.Е. Матяш, С.П. Руденко, Б.К. Сердега. *Опт. и спектр.*, **105** (2), 281 (2008).
- [11] В.К. Милославский. *Опт. и спектр.*, **7** (2), 244 (1959).
- [12] М. Кардона. *Модуляционная спектроскопия* (М., Мир, 1972).
- [13] Е.А. Виноградов, Т.А. Лескова, А.П. Рябов. *Опт. и спектр.*, **76** (2), 311 (1994).
- [14] В.С. Гриневич, Л.С. Максименко, И.Е. Матяш, О.Н. Мищук, С.П. Руденко, Б.К. Сердега, В.А. Смынтына, Л.Н. Филевская. *ФТП*, **45** (11), 1525 (2011).
- [15] Д.А. Гринько, Ю.М. Барабаш, Л.С. Максименко, И.Е. Матяш, О.Н. Мищук, С.П. Руденко, Б.К. Сердега. *ФТП*, **54** (11), 146 (2012).
- [16] Н.А. Гиппиус, С.Г. Тиходеев, А. Крист, Й. Куль, Х. Гиссен. *ФТП*, **47** (1), 139 (2005).
- [17] Sarika Singh, B.D. Gupta. *Measurement Sci. Technol.*, **21** (11), 115 202 (2010).
- [18] S. Schrader, V. Lozovski, A. Tsykhonya. *Optics Commun.*, **282**, 3257 (2009).

Редактор Т.А. Полянская

Topological size effect in the cluster of tin dioxide films produced by reactive sputtering

L.S. Maksimenko, I.E. Matyash, O.N. Mishchuk, S.P. Rudenko, B.K. Serdega

Lashkarev Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03028 Kiev, Ukraine

Abstract Optical properties of tin dioxide nanofilms grown by reactive sputtering were studied by the of internal reflection technique using modulation polarimetry setup. The angular and spectral characteristics of reflection coefficients of linearly polarized radiation R_s^2 and R_p^2 whose wave's electric field is perpendicular and parallel to the plane of incidence, and characteristics of their physical differences $\rho = R_s^2 - R_p^2$ are measured as well. From the measurement results it follows that the presence of finite conductivity of the nanofilm due to the doping, leads to the appearance of surface plasmon resonance. The shape of the spectral and angular characteristics of the ρ parameter testify a cluster structure of the film, which is in correspondence with the atom force microscopy phase topology, non-spherical shape of the clusters leads to a splitting of the resonances and dependence of their parameters on the angle of incidence that determines the topological size effect.