

03

Исследование оптических и плазмонных особенностей в спектрах отражения слоев наночастиц серебра, осажденных из раствора AgNO_3 на поверхности кремния

© В.А. Толмачев, Ю.А. Жарова, С.А. Грудинкин

ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: tva@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 02.08.2020 г.
В окончательной редакции 02.08.2020 г.
Принята к публикации 14.08.2020 г.

Для интерпретации спектров отражения слоев Ag на подложке кремния использован подход с применением расчета спектров отражения R_{calc} тонкой пленки при варьировании толщины, в результате которого отслеживается влияние критических точек подложки c-Si в зоне Бриллюэна и формирование характеристик объемного Ag вблизи края межзонных переходов. Проведено сопоставление R_{calc} с экспериментальными спектрами R_{exp} слоев наночастиц Ag различной морфологии, измеренных при нормальном и наклонном (45°) углах падения света. Для слоя с более крупными наночастицами наблюдается формирование резкого провала на спектре R_{exp} , практически совпадающего с краем межзонных переходов объемного Ag в УФ диапазоне, а также широкого провала в спектре R_{exp} с минимумом при $\lambda = 382 \text{ nm}$, демонстрирующим максимум поглощения локализованного плазмонного резонанса наночастиц Ag. Для образцов с меньшими размерами частиц провал межзонных переходов на спектрах R_{exp} для обоих углов падения отсутствует, так как осажденные наночастицы Ag не сформировались в структуру с оптическими свойствами объемного Ag, но проявился объемный плазмонный резонанс при $\lambda \sim 335 \text{ nm}$ в продольной моде при наклонном угле падения.

Ключевые слова: кремний, наночастицы серебра, спектры отражения.

DOI: 10.21883/OS.2020.12.50324.211-20

Введение

Наноплазмоника связана с изучением взаимодействия электронов в металлических средах с оптическим излучением [1–3]. Для целенаправленного создания таких сред (пленок, наночастиц, метаматериалов) необходимо моделирование определенной структуры слоев и наночастиц, а также применение технологических возможностей современной наноиндустрии. Актуальность исследований в этой области обусловлена необходимостью создания различных наноустройств для химических и биологических сенсоров, эффективных преобразователей электромагнитного излучения, в разработках оптических суперкомпьютеров, а также создания плазмонного лазера и его интеграции в фотонные устройства [4].

Серебро благодаря своим оптическим и электронным свойствам является одним из наиболее используемых плазмонных материалов. Оптические свойства Ag тесно связаны с наличием в структуре связанных и несвязанных зарядов, которые могут возбуждаться в виде объемных плазмонных резонансов, поверхностных плазмонных поляритонов и плазмонных резонансов в наночастицах [1]. Оно химически достаточно стабильно в обычной атмосфере, что позволяет использовать его в создаваемых приборах и устройствах.

Существуют различные способы нанесения нанослоев Ag на подложки: термическое, электронное, магнетронное распыление, химический метод из раствора нитрата серебра и др. Эти методы обеспечивают чистоту химического состава осаждаемого материала и достаточно высокую воспроизводимость процесса. Большая часть экспериментальных работ проводится на подложках из прозрачных материалов (стекло, сапфир, полимеры и др.), что позволяет использовать оптические методы, основанные на пропускании, для определения поглощения, оптической плотности и изучения плазмонных эффектов в синтезируемой структуре [5]. В последние десятилетия благодаря интенсивному развитию микро- и наноэлектроники и технологий массового производства микрочипов наиболее востребованной подложкой оказался монокристаллический кремний. Следует отметить, что Si поглощает свет в видимой и УФ областях спектра, что затрудняет измерения оптического пропускания. Поэтому для поглощающих подложек применяются методы отражательной спектрофотометрии [6,7] и спектроэллипсометрии [8–11]. Полученная в виде спектров макроскопическая информация может быть использована для описания оптических и плазмонных особенностей наноструктур в рамках различных моделей и определения их микроскопических характеристик.

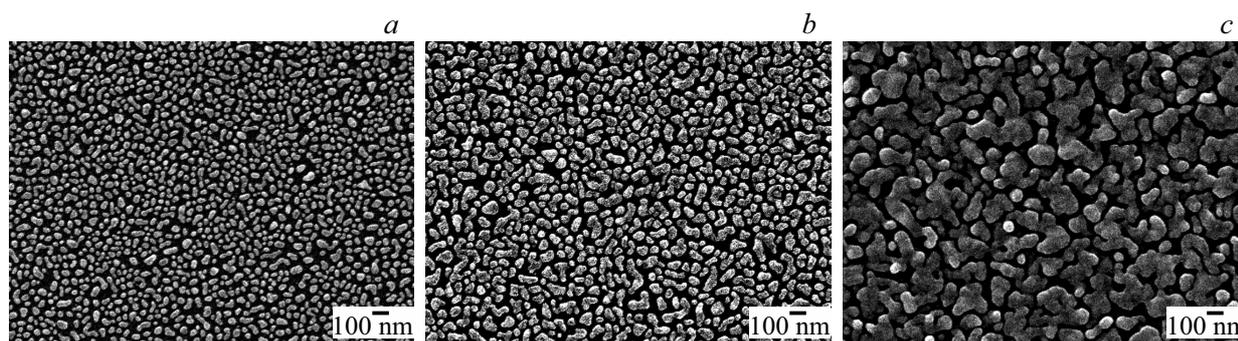


Рис. 1. РЭМ-изображения химически осажденных слоев наночастиц Ag с разной морфологией на подложке c-Si показаны в одном масштабе (репер геометрических размеров 100 nm). Образец S10 ($d_{Ag} \sim 16$ nm) (a), S5 ($d_{Ag} \sim 23$ nm) (b) и S1 ($d_{Ag} \sim 45$ nm) (c).

Целью настоящей работы было охарактеризовать с помощью отражательной спектрофотометрии в УФ и видимой областях при нормальном и наклонном углах падения света оптические и плазмонные особенности слоев наночастиц Ag, химически осажденных на подложку монокристаллического Si, сопоставить их с данными электронной микроскопии и расчетными спектрами для тонких сплошных пленок Ag. Расчет спектров отражения в рамках модели сплошной пленки с плоскопараллельными границами на подложке позволяет по мере роста ее толщины прогнозировать изменения в R_{calc} : во-первых, в области критических точек диэлектрических функций объемного c-Si; во-вторых, в области края межзонных переходов объемного Ag. Так как эти изменения могут быть связаны с функциями этих материалов, то их можно учитывать в экспериментальных спектрах слоев наночастиц различной морфологии.

Методы эксперимента и расчета

Слои наночастиц Ag были получены методом химического осаждения из раствора нитрата серебра. Для формирования структур с различной морфологией было выбрано изменение концентрации Ag-содержащего компонента $AgNO_3$ в растворе HF. Обычно перед нанесением металла формируется слой SiO_2 для создания электрической изоляции от подложки, но его введение вносит определенный вклад в оптический отклик, что затрудняет интерпретацию получаемых спектров отражения. В настоящей работе этот слой был минимальной толщины 1 nm, определенной с помощью спектрального эллипсометра. Морфология и толщина осаждаемых слоев Ag исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-7001F и атомно-силового микроскопа. Спектры зеркально отраженного пучка R_{exp} записывались с помощью спектрофотометра HR4000CG-UV-NIR „Ocean Optics“ для угла, близкого к нормальному ($\sim 6^\circ$), а также спектрофотометра СФ-56 (ЛОМО, Санкт-Петербург) для угла падения $\varphi = 45^\circ$. При интерпретации неполяризованных спектров R_{exp} проводилось их сопоставление с поляризационными (p

и s) спектрами отражения R_{calc} , где p - и s -поляризации соответствуют параллельной и перпендикулярной плоскости падения электрического вектора падающей волны соответственно. Расчет проводился в рамках модели слоя с плоскопараллельными границами раздела между воздухом и подложкой с использованием формул Френеля.

Экспериментальная часть

На исходные пластины Si КДБ (100), $\rho = 0.5 \Omega \cdot \text{см}$ осаждался слой наночастиц серебра из раствора $0.02 \text{ M } AgNO_3$ в 5 M HF с разным соотношением компонентов в растворе (от 1:1, 1:5 до 1:100.02 M $AgNO_3$: 5 M HF соответственно), время осаждения оставалось постоянным (30 s) [11]. На данных образцах с помощью атомно-силовой микроскопии были измерены толщины островковой пленки серебра путем усреднения по ансамблю частиц их размеров в направлении, перпендикулярном подложке. Эти толщины составили от 16 nm при соотношении 1:10 до 45 nm при 1:1 (рис. 1).

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что осаждение серебра происходит путем зародышеобразования первичных наночастиц серебра на энергетически выгодных центрах. С увеличением концентрации раствора образуются более крупные островки Ag. Далее представлены исследования спектров отражения этих структур методами спектрофотометрии.

Расчетные спектры тонких пленок и экспериментальных слоев наночастиц Ag

На рис. 2 для слоев наночастиц Ag видно, что для угла падения φ , близкого к нормальному, спектры для образцов S5 и S10 аналогичны по форме, тогда как по сравнению с образцом S1 форма R_{exp} резко отличается. Для интерпретации представленных экспериментальных спектров были рассчитаны спектры R_{calc} пленки Ag в

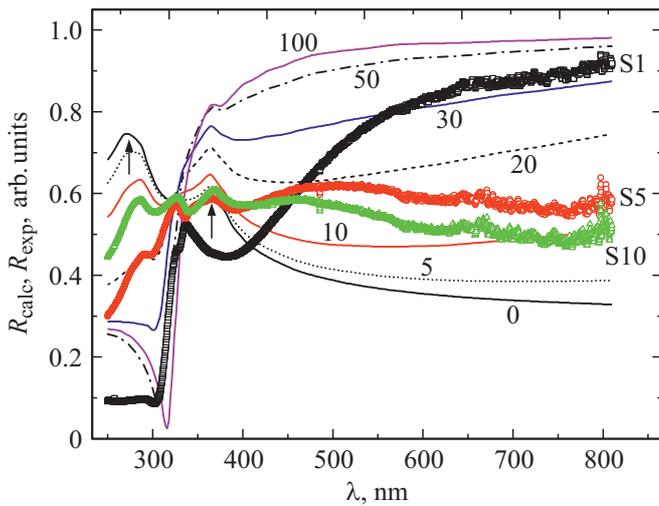


Рис. 2. Экспериментальные спектры отражения R_{exp} для образцов слоев наночастиц Ag S1, S5 и S10 с различной морфологией из рис. 1 и расчетные R_{calc} для тонких слоев с диэлектрическими функциями объемного серебра Ag_{bulk} с толщиной d_{Ag} от 0 до 100 nm (штриховые линии); подложка c-Si, угол нормального падения. Стрелки — положение максимумов R в критических точках c-Si.

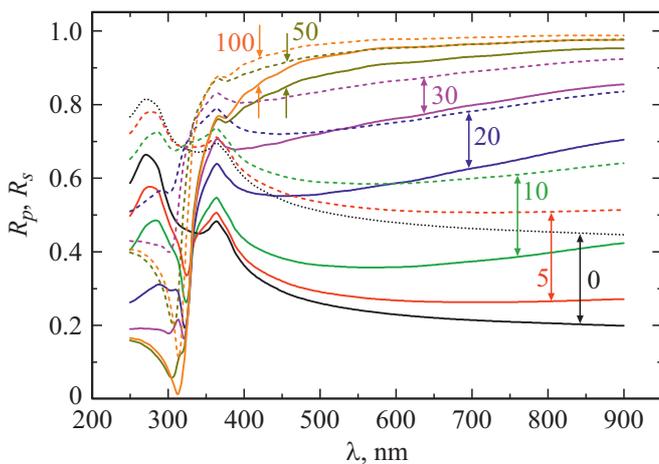


Рис. 3. Расчетные спектры отражения R_p (сплошные линии) и R_s (пунктир) для тонких слоев с оптическими характеристиками Ag_{bulk} [12] и толщиной d_{Ag} от 0 до 100 nm, p - и s -спектры связаны с помощью стрелок; подложка c-Si, $\varphi = 45^\circ$.

рамках тонкослойной модели, чтобы выявить на них оптические особенности и сопоставить с R_{exp} .

Расчетные спектры тонких пленок Ag для нормального угла падения

Спектры R_{calc} для тонких сплошных слоев Ag с оптическими характеристиками для объемного серебра (Ag_{bulk}) из справочника [12], рассчитанные для различных толщин d_{Ag} в диапазоне от 0 до 100 nm, представлены на рис. 2 в виде штриховых линий. Спектр

R_{calc} при $d_{\text{Ag}} = 0$ nm соответствует R_{Si} подложки (c-Si), для которой оптические параметры (n и k) были взяты из справочника [12]. На этом спектре выделяются два максимума при $\lambda_1 = 272$ nm и $\lambda_2 = 365$ nm (отмечены стрелками), которые соответствуют критическим точкам (КТ1 и КТ2) структуры монокристаллического Si [13]. Сравнивая спектры R_{calc} для различных d_{Ag} со спектром R_{Si} ($d_{\text{Ag}} = 0$ nm), видно, что по мере увеличения d_{Ag} максимум, обусловленный КТ1, заметно подавляется для спектров слоев с толщинами больше $d_{\text{Ag}} = 20$ nm, а максимум для КТ2 (365 nm) сохраняется вплоть до $d_{\text{Ag}} = 100$ nm, что связано с меньшим коэффициентом поглощения Ag в этой области спектра по сравнению с областью КТ1. При увеличении d_{Ag} спектры R_{calc} трансформируются следующим образом: для $d_{\text{Ag}} = 10$ –20 nm значение R в УФ области (250–320 nm) уменьшается, а при $d_{\text{Ag}} = 50$ –100 nm появляется резкий провал при $\lambda \sim 310$ nm, который расположен вблизи края полосы поглощения связанных электронов (межзонных переходов) структуры Ag_{bulk} . Значения R в видимой области спектра ($\lambda = 400$ –800 nm) при малых значениях d_{Ag} увеличиваются и для $d_{\text{Ag}} > 50$ nm достигают $R_{\text{calc}} = 0.9$ –0.95, приближаясь к расчетным значениям для Ag_{bulk} . Теперь, имея представление, что происходит со спектрами R_{calc} для сплошной пленки Ag и как она может подавлять КТ c-Si, было проведено их сопоставление с R_{exp} слоев наночастиц.

Экспериментальные спектры слоев наночастиц Ag

Для сравнения R_{exp} с расчетными спектрами первым был выбран спектр для образца S1 (рис. 2), который имеет наибольшую толщину слоя и размеры наночастиц Ag. На этом спектре при $\lambda \sim 310$ nm виден резкий провал значений R_{exp} от 0.5 до 0.1, причем его положение практически совпадает с резким провалом R_{calc} для Ag_{bulk} ($\lambda = 317$ nm [12]), который почти в 2 раза глубже (от 0.8 до 0.1). Этот провал в R и его форма являются проявлением в структуре S1 края межзонных переходов Ag, т.е. оптических свойств, характерных для объемного Ag. Провал в спектре R_{exp} в области $\lambda < 300$ nm скрыт КТ1 подложки, что характерно для R_{calc} сплошных слоев Ag с толщиной $d_{\text{Ag}} > 30$ nm. Плохое совпадение R_{exp} и R_{calc} в области $\lambda = 250$ –300 nm объясняется сильным рассеянием наночастиц в этой области спектра с соответствующим уменьшением R до 0.1 по сравнению с R_{calc} для тонких пленок Ag_{bulk} .

В видимой области зависимость R_{exp} также отличается от спектра R_{calc} для Ag_{bulk} по вышеназванной причине несплошности слоя наночастиц Ag, а наблюдаемый провал с минимумом при $\lambda = 382$ nm отражает максимум поглощения, которое обусловлено локализованным плазмонным резонансом (ЛПР) наночастиц Ag [1]. В литературе представлены экспериментальные результаты в основном по определению оптической плотности в

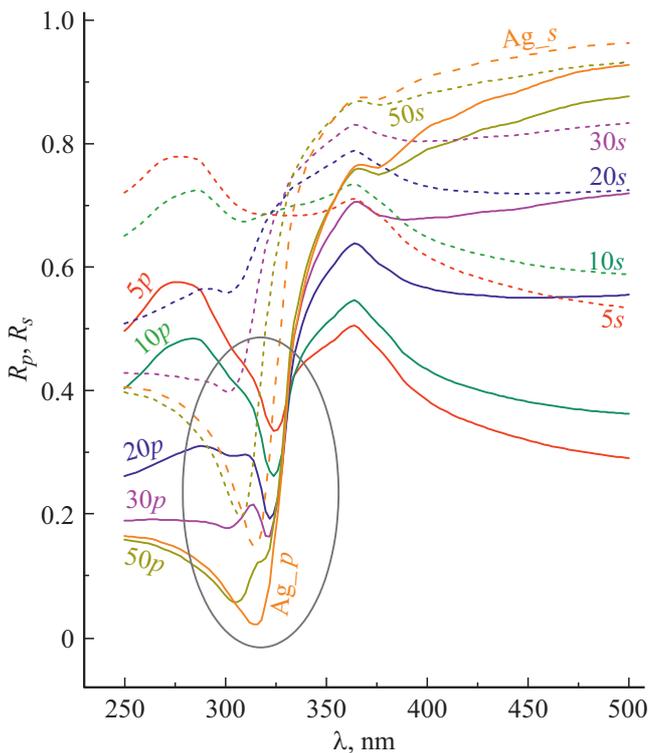


Рис. 4. Расчетные спектры отражения в УФ области для p - и s -поляризации для слоев Ag толщиной d_{Ag} от 5 до 50 нм и для объемного Ag. Провалы для p -спектров выделены овалом; $\varphi = 45^\circ$.

спектрах Ag слоев на подложках с хорошей прозрачностью (стекло, сапфир, полимеры и др.). Например, в работе [14] собраны данные разных авторов, которые наблюдали плазмонные резонансы островков Ag в диапазоне от 428 до 550 нм. Публикаций по измерению спектров отражения слоев Ag на поглощающих подложках не так много, в частности на Si. Так, в работе [6] при расчете поляризованных спектров R для нормально падающего света на наночастицы Ag с анизотропией формы на подложке Si определены два минимума R при $\lambda \sim 340$ и 400 нм соответственно для двух поляризаций. Наблюдаемое в нашем эксперименте положение минимума R при $\lambda = 382$ нм (рис. 2) для неполяризованного света и хаотично расположенных наночастиц находится в близком соответствии с этой работой. Из-за наличия ЛПП в спектре R_{exp} отсутствует особенность структуры c -Si в виде второго максимума, соответствующего КТ2 ($\lambda = 365$ нм). Анализируя форму спектра R_{exp} на длинноволновом краю видимой области (600–800 нм), можно отметить плавную зависимость R от длины волны, такую как для объемного Ag_{bulk} , но по величине меньшую, поскольку она демонстрирует структуру слоев с включением компонента воздуха.

Таким образом, для этого образца S1 структура слоя наночастиц, несмотря на его несплошность, проявляется в УФ области оптические свойства, подобные Ag_{bulk} , а

ближе к видимой области спектра — присутствие локализованного плазмонного резонанса, при этом также наблюдается подавление оптических особенностей (КТ) подложки.

На спектрах R_{exp} образцов S5 и S10, которые близки по форме, в УФ диапазоне видны оптические особенности подложки в виде обеих КТ. Это объясняется небольшой толщиной слоев Ag (рис. 1, *b* и 1, *c*), кроме того, и в расчетных спектрах сплошных пленок Ag для таких же толщин также проявляются эти особенности подложки. Что касается провала на обоих спектрах в области $\lambda = 390$ –400 нм, по его положению, близкому с плазмонному провалу в спектре R_{exp} (при 382 нм) для образца S1, можно считать, что для обоих образцов S5 и S10 имеет место ЛПП, но менее выраженный, возможно, из-за сильного влияния особенности подложки в этой области спектра в виде КТ2. Следует отметить, что в спектрах обоих образцов нет характерного провала при $\lambda = 317$ нм, что указывает на отсутствие проявления оптических характеристик Ag_{bulk} из-за небольшой плотности осажденных частиц.

Далее представлен анализ спектров для наклонного угла падения сначала для R_{calc} и затем их сопоставление с R_{exp} .

Спектры отражения тонких пленок Ag при наклонном угле падения

Расчетные спектры отражения R_{calc} для тонких слоев объемного Ag с толщиной d_{Ag} от 0 до 100 нм для двух p - и s -поляризаций при угле падения относительно нормали $\varphi = 45^\circ$ представлены на рис. 3. Видно, что значения R_s превышают R_p , при этом по мере увеличения толщины пленки Ag различие между ними уменьшается. В области $\lambda = 323$ нм для $d_{Ag} < 50$ нм на спектрах R_p наблюдается провал, тогда как для s -поляризации он отсутствует. Эта особенность более подробно представлена на рис. 4, на котором видно, что положение провала по мере увеличения d_{Ag} находится недалеко от положения края межзонных переходов при $\lambda = 317$ нм, которое для объемного Ag не зависит от поляризации света.

Провал на границе энергии свободных и связанных электронов в структуре тонких пленок Ag был отмечен в экспериментальных спектрах пропускания для p -поляризации [15] и позже другими авторами. В работе [16] были сопоставлены и проанализированы зависимости диэлектрических функций Ag, полученных различными авторами. Было отмечено, что в области энергии E выше 4 эВ экспериментальные данные хорошо описываются теорией связанных электронов в структуре Ag, а в области до 3 эВ (для свободных электронов) — по формуле Друде. Причем сравнение проведено для достаточно разных по способам получения пленок осаждения в вакууме в [17] и путем электрохимического полирования объемного Ag [18]. В свою очередь, для

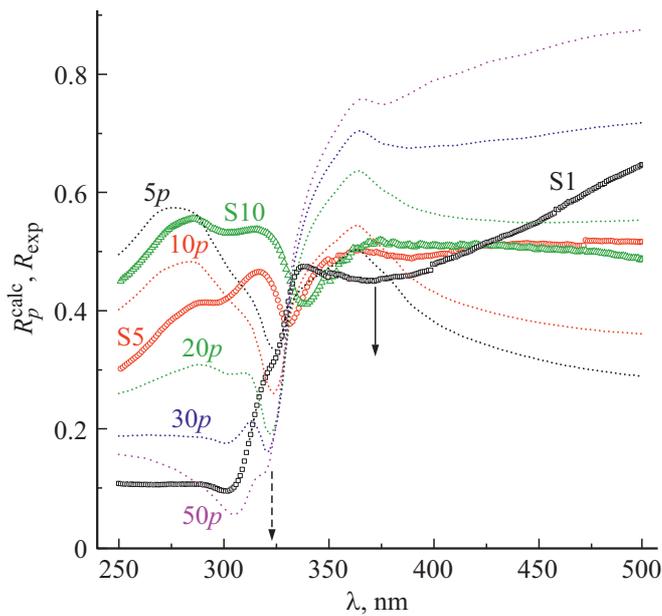


Рис. 5. Экспериментальные спектры отражения R_{exp} ($\varphi = 45^\circ$) слоев наночастиц (S1, S5, S10) (символы) и расчетные R_p^{calc} тонких пленок Ag (пунктир); стрелка — положение ЛППР слоя наночастиц Ag (образец S1), штриховая стрелка — положение объемного плазмона в продольной моде для расчетных спектров пленок с различными d_{Ag} (5–30 нм).

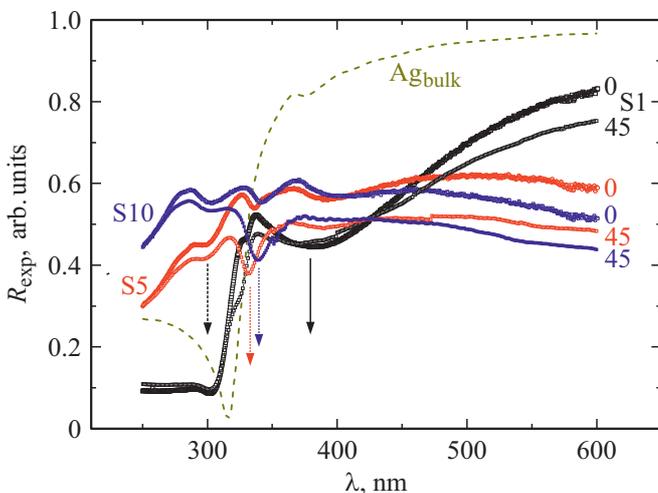


Рис. 6. Сопоставление экспериментальных спектров отражения R_{exp} образцов S1, S5, S10 для двух углов падения (0 и 45° , цифры у спектров). Штриховая стрелка — положение края межзонных переходов Ag в слое наночастиц S1 и простая стрелка — положение локализованного плазмонного резонанса, пунктирные стрелки — провалы объемного плазмона в продольной моде для наклонного угла падения образцов S5 и S10. Рассчитанный спектр отражения для объемного Ag.

тонкослойных пленок с плоскопараллельными границами раздела неизменность положения провала R_p^{calc} около $\lambda = 323$ нм характеризует объемный плазмон для про-

дольной моды р-поляризованной волны при наклонном падении света [19].

Экспериментальные спектры отражения слоев наночастиц Ag при $\varphi = 45^\circ$

Аналогично рассмотренному выше случаю практически нормального падения света проведен анализ спектров R_{exp} слоев наночастиц Ag (S1, S5, S10) путем сопоставления с R_p^{calc} , которые представлены на рис. 5.

Для образца S1 с большей толщиной слоя и поперечными сечениями наночастиц Ag положение провала ($\lambda = 375$ нм) в R_{exp} оказалось близким к ЛППР для нормального угла падения (рис. 2). Разброс размеров и формы наночастиц приводит к уширению ЛППР на спектре R_{exp} . Для образцов S5 и S10, у которых высота и поперечные размеры наночастиц относительно небольшие, наблюдаются провалы при $\lambda = 331$ и 338 нм.

Далее на рис. 6 представлено сравнение экспериментальных спектров между собой для нормального и наклонного углов падения света. Для образца S1 форма спектра для обоих углов в УФ области (до 430 нм) одинакова, а для $\lambda > 450$ нм изменяется незначительно. При этом сохраняется провал ЛППР с минимумом при 382 нм. Для образца S5 при $\varphi = 45^\circ$ наблюдается уменьшение значений R_{exp} с параллельным сдвигом на $\Delta R = 0.06-0.09$, за исключением диапазона $\lambda = 250-280$ нм. В УФ области наблюдается провал с минимумом около $\lambda \sim 335$ нм при наклонном угле. Учитывая близость этого минимума к расчетному положению объемного плазмона в продольной моде для спектра р-поляризации сплошной пленки Ag при $\lambda \sim 323$ нм (рис. 4), можно отнести полученные провалы на экспериментальных спектрах для слоев наночастиц Ag S5 и S10 к этому типу особенностей.

Таким образом, измерения при двух углах падения показывают хорошо сопоставимые оптические особенности по трем образцам слоев наночастиц Ag разной морфологии. Интерпретацию спектров дополняет предварительный расчет в рамках модели сплошной пленки Ag по мере роста ее толщины с предсказанием оптических особенностей, характерных для структуры с объемными характеристиками диэлектрических функций.

Выводы

Исследованы спектры отражения R для нормального и наклонного углов падения света на слои наночастиц Ag, осажженных на поверхности Si из раствора AgNO_3 . Измерения при двух углах падения показывают хорошо сопоставимые оптические особенности по трем образцам слоев наночастиц Ag разной морфологии. Для образца S1 структура слоя наночастиц, несмотря на несплошность, проявляет в УФ области оптические свойства, близкие к Ag_{bulk} , а в спектре отражения в

видимой области наблюдается локализованный плазмонный резонанс, а также влияние оптических особенностей (КТ) подложки.

Для образцов S5 и S10, имеющих близкие по форме спектры R , в УФ диапазоне видны оптические особенности подложки в виде обеих КТ, объясняемые небольшой толщиной слоев, которые также видны в расчетных спектрах для сплошных пленок Ag для таких же толщин. Для этих образцов провал, связанный с межзонными переходами, на спектрах R_{exp} для обоих углов падения отсутствует, так как осажденные наночастицы Ag не сформировались в структуру с оптическими свойствами объемного Ag, но проявился провал, интерпретируемый как объемный плазмонный резонанс в продольной моде при наклонном угле падения.

Благодарности

Авторы благодарят Д.П. Щербинина за проведение измерений спектров отражения для наклонного угла падения, Е.В. Гушину за измерение толщины слоев наночастиц Ag и С.И. Павлова за РЭМ-изображения, полученные в ЦКП при ФТИ им. Иоффе.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Kreibig U., Vollmer M.* Optical Properties of Metal Clusters. Berlin: Springer, 1995. 576 p.
- [2] *Stefan A. Maier.* Plasmonics: Fundamentals and Applications. N Y.: Springer Science+Business Media LLC, 2007. 223 p.
- [3] *Климов В.В.* Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2009. 480 с.
- [4] *Балыкин В.И.* // УФН. 2018. Т. 188. № 9. С. 935. doi 10.3367/UFNr.2017.09.038206
- [5] *Hilgert A., Tenfeldeu M., Kreibig U.* // App. Phys. B. 2001. V. 73. P. 361. doi 10.1007/s003400100712
- [6] *Кособукин В.А.* // ФТТ. 2012. Т. 54. № 12. С. 2340.
- [7] *Gladskikh P.V., Gladskikh I.A., Toropov N.A., Vartanyan T.A.* // Proc. of SPIE. 2016. V. 9884. P. 98842Y. doi org/10.1117/12.2227597
- [8] *Jo de Vries A., Kooij E.S., Wormeester H., Mewe A.A., Poelsema B.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 053703. doi 10.1063/1.2654234
- [9] *Marsillac S., Little S.A., Collins R.W.* // Thin Solid Films. 2011. V. 519. P. 2936. doi 10.1016/j.tsf.2010.11.065
- [10] *Oates T.W.H., Wormeester H., Arwin H.* // Progress in Surface Science. 2011. V. 86. P. 328. doi 10.1016/j.progsurf.2011.08.004
- [11] *Жарова Ю.А., Толмачев В.А., Бедная А.И., Павлов С.И.* // ФТП. 2018. Т. 52. № 3. P. 576.
- [12] *Handbook of Optical Constants of Solids / Ed. by Palik E.D.* N Y.: Academic Press, 1985. P. 804.
- [12] *Aspnes D.E.* // Thin Solid Films. 1982. V. 89. P. 249.
- [13] *Doremus R.* // Thin Solid Films. 1998. V. 326. P. 205.
- [14] *MacAlister A.J., Stern E.A.* // Phys. Rev. 1963. V. 132. N 4. P. 1599.
- [15] *Yang H.U., Drchangel J., Sundheimer M.L., Tucker E., Boreman Glenn D., Raschke M.B.* // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. P. 235137.
- [16] *Leveque G., Olson C.G., Lynch D.W.* // Phys. Rev. B. 1983. V. 24. P. 4654.
- [17] *Winsemius P., van Kampen F.F., Lengkeek H.P., van Went C.G.* // J. Phys. F: Met. Phys. 1976. V. 6. P. 1583.
- [18] *Wang Y., Plummer E. W., Kempa K.* // Advances in Physics. 2011. V. 60. P. 799.