

# 16

## Анализ оптических характеристик дендритных наноструктур Ag на *c*-Si методом спектральной эллипсометрии

© В.О. Большаков, К.В. Пригода, А.А. Ермина, Д.П. Марков, Ю.А. Жарова <sup>†</sup>

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>†</sup>e-mail: piliouguina@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 27.04.2024 г.

В окончательной редакции 01.10.2024 г.

Принята к публикации 30.10.2024 г.

Методом химического осаждения из раствора  $\text{AgNO}_3 + \text{HF}$  получены дендритные наноструктуры серебра разной морфологии и средней высоты от 210 до 1030 нм на поверхностях кремниевых подложек. Модели Бруггемана, Таука-Лоренца, Гаусса и Друде использовались для анализа оптических свойств, толщины слоя и фактора заполнения при интерпретации экспериментальных эллипсометрических данных. В результате была получена хорошая сходимость экспериментальных и расчетных спектров действительной  $\langle \epsilon_1 \rangle$  и мнимой  $\langle \epsilon_2 \rangle$  частей комплексной псевдодиэлектрической проницаемости  $\langle \epsilon \rangle$ .

**Ключевые слова:** спектральная эллипсометрия, дендриты серебра, кремний.

DOI: 10.61011/OS.2024.12.59801.6451-24

### 1. Введение

Металлические наноструктуры являются объектом активного исследования благодаря их уникальным физическим свойствам и потенциальным применениям в различных областях науки и техники. Морфология металлических структур может быть сложной и сильно развитой, в связи с чем анализ их оптических характеристик часто затруднен. Спектральная эллипсометрия (СЭ) — бесконтактная, неразрушающая оптическая методика, являющаяся мощным инструментом для определения характеристик шероховатых поверхностей, границ раздела и тонких пленок. С помощью СЭ можно получить такие важные характеристики образца, как показатель преломления ( $n$ ), коэффициент поглощения ( $k$ ), а также одну из важнейших для плазмонных структур характеристик — комплексную диэлектрическую проницаемость материала ( $\epsilon$ ). Точное знание коэффициентов  $n$ ,  $k$  и  $\epsilon$  исследуемых материалов имеет немаловажное значение для проектирования оптических устройств, а СЭ позволяет определять эти параметры в широком спектральном диапазоне [1–4].

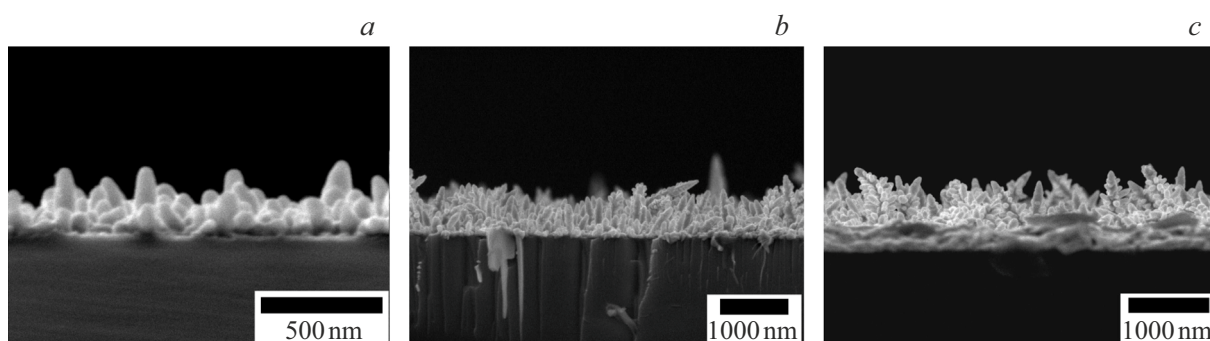
Спектральную эллипсометрию применяют для характеристики оптически гладких поверхностей или тонких плёнок [1,5]. Однако в реальности исследуемые образцы редко бывают идеально гладкими, при этом даже небольшие изменения шероховатости поверхности могут сильно повлиять на измеряемые оптические свойства [6]. Поэтому для интерпретации данных, полученных методом СЭ для шероховатых неоднородных поверхностей, многослойных структур и структур со сложной морфологией, были разработаны различные модели. Например, для многослойных структур используют приближения эффективной среды Бруггемана или

Максвелла-Гарнетта [2,7,8], с помощью которых определяются объёмные доли (факторы) заполнения слоев различными материалами. Для анализа экспериментальных оптических характеристик металлических наноструктур, которые невозможно описывать табличными данными материалов, из которых они состоят, применяют модели Друде, Лоренца, Гаусса, Таука-Лоренца, Танги и др. [2,9–14].

В настоящей работе методом СЭ исследуются дендритные наноструктуры Ag на кремниевых подложках. Такие металлические наноструктуры часто предлагаются в качестве подложек с гигантским комбинационным рассеянием света [9,15–18]. Таким образом, исследование представленных в настоящей работе наноструктур не только способствует пониманию их оптических характеристик, но также открывает новые перспективы для создания оптических устройств с улучшенными свойствами и эффективностью.

### 2. Методика получения и морфология дендритных структур Ag на *c*-Si

Монокристаллический кремний (*c*-Si), легированный бором (*p*-тип), с удельным сопротивлением  $10 \Omega \cdot \text{cm}$  и кристаллографической ориентацией (111) был использован в качестве исходной подложки для создания дендритных структур Ag. В ходе эксперимента пластины *c*-Si подвергались стандартной отмывке, а затем были помещены в раствор  $0.02M \text{AgNO}_3 + 5M \text{HF}$  (в объемном соотношении 5:1) при комнатной температуре. С целью создания дендритных структур Ag разной морфологии было выбрано следующее время обработки пластин в растворе: 40 s (образец N1), 60 s (образец N2) и 90 s (образец N3). Морфология дендритных наноструктур



**Рис. 1.** РЭМ-изображения поперечных сечений дендритных наноструктур Ag на *c*-Si: (а) образец N1, (б) образец N2, (с) образец N3.

изучалась с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-7001F (JEOL, Япония) в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 kV. На рис. 1 представлены РЭМ-изображения исследуемых структур. С помощью полученных изображений была рассчитана средняя толщина слоя серебра на всех подложках:  $210 \pm 50$  nm для образца N1,  $595 \pm 140$  nm для образца N2,  $1030 \pm 200$  nm для образца N3.

### 3. Исследование оптических свойств методом СЭ

Эллипсометрические характеристики изучали с помощью спектрального эллипсометра SE-2000 (Semilab, Венгрия) в диапазоне длин волн от 300 до 900 nm при угле падения  $\varphi = 70^\circ$ . Одновременно измеряются два эллипсометрических угла  $\Psi$  и  $\Delta$ , из которых рассчитывается псевдиэлектрическая проницаемость [2,9]. Измеренные спектры исследуемых образцов представлены на рис. 2 (сплошные кривые). Для описания экспериментальных спектров использованы модели дисперсии, представленные ниже.

#### Анизотропная модель

Так как образец разупорядоченный, то по направлениям  $x$  и  $y$  морфологию можно считать одинаковой, а по направлению  $z$  она отлична. Поэтому диэлектрическая функция задается следующим образом:  $\varepsilon_x = \varepsilon_y \neq \varepsilon_z$ . Образцы N2, N3 отличаются от N1 по высоте слоя Ag (более 500 nm), вследствие чего в исследуемом диапазоне (300–900 nm) нет возможности увидеть оптический отклик всего слоя Ag/воздух. Отсутствие влияния изменения толщины слоя Ag/воздух на оптические свойства модели образцов N2, N3 приводит к тому, что экспериментальные спектры показывают только свойства слоя Ag/воздух неопределенной толщины. Компоненты диэлектрической проницаемости слоя Ag/воздух были заданы с помощью дисперсионных моделей Друде, Гаусса и Таука-Лоренца.

#### Модель Друде

Данная модель выражает поглощение света свободными электронами, в которой  $E_p$  и  $E_\Gamma$  — энергии плазмы и затухания, связанные с частотой рассеяния соответственно [14]. Для образца N1  $E_p$  и  $E_\Gamma$  составили 6.9 и 0.99 eV; для N2 в плоскости  $xy$   $E_p$  и  $E_\Gamma$  — 6.5 и 0.71 eV соответственно; для N3 в плоскости  $xy$   $E_p$  и  $E_\Gamma$  составили 7.8 и 0.71 eV.

#### Модель Таука-Лоренца

Данная модель отображает влияние межзонных переходов на диэлектрическую проницаемость, где  $A$  — амплитуда осциллятора,  $E_0$  — положение,  $C$  — ширина осциллятора и  $E_g$  — ширина межзонного перехода [13]. Для образца N1 использовался осциллятор Таука-Лоренца с параметрами  $A$ ,  $E_0$ ,  $C$  и  $E_g$ , равными 919, 3.7, 5 и 2.7 eV соответственно. Для образца N2 в плоскости  $xy$  параметры  $A$ ,  $E_0$ ,  $C$  и  $E_g$  составили  $1.5 \cdot 10^3$ , 3.7, 1.2 и 3 eV соответственно. Для образца N3 в плоскости  $xy$  параметры  $A$ ,  $E_0$ ,  $C$  и  $E_g$  составили  $1.8 \cdot 10^3$ , 4.0, 1.1 и 3.6 eV соответственно.

#### Модель Гаусса

Эта модель представляет собой гармонический осциллятор, описывающий плазмонные резонансы в материале. В таблице представлены параметры, аппроксимированные по модели Гаусса для каждого образца, где  $F$  — амплитуда,  $E_0$  — положение,  $B_r$  — затухание осциллятора [2]. В результате аппроксимации расчетные (штрихпунктирные кривые) и экспериментальные (сплошные кривые) спектры (рис. 2) хорошо согласуются, при этом коэффициент детерминации ( $R^2$ ) составляет для N1 — 0.87, для N2 — 0.95, для N3 — 0.91. Пики Гаусса при 3.9, 3.92, 3.9 eV описывают „объемный“ плазмонный резонанс Ag, а пики при 2.43, 1.28, 3.08, 1.5, 3.12, 1.2, 1.57 eV описывают локализованный плазмонный резонанс.

Параметры модели Гаусса для образцов N1, N2, N3

N1			N2			N3		
Плоскость $xy, z$			Плоскость $xy$			Плоскость $xy$		
$F$	$E_0, \text{eV}$	$B_r, \text{eV}$	$F$	$E_0, \text{eV}$	$B_r, \text{eV}$	$F$	$E_0, \text{eV}$	$B_r, \text{eV}$
229.9	2.43	0.28	423	1.28	0.48	10	1.2	0.36
			208	3.08	0.25			
Плоскость $z$			Плоскость $z$			Плоскость $z$		
0.05	3.9	0.09	0.04	3.92	0.08	0.09	3.9	0.04
			0.44	1.5	0.11	0.77	1.57	0.23
			0.014	3.12	1.24			

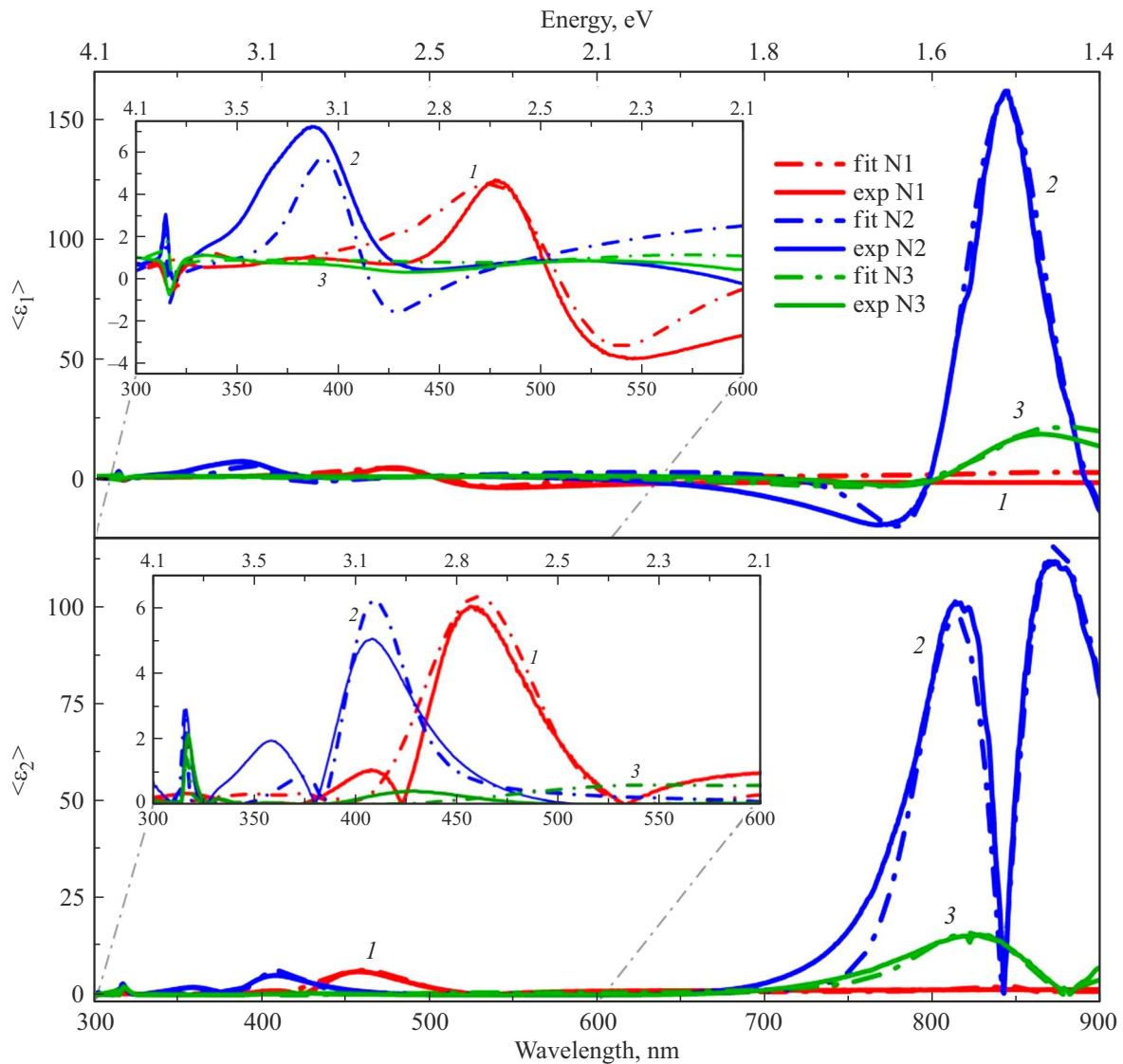


Рис. 2. Измеренные (сплошные кривые) методом СЭ и аппроксимированные (штрихпунктирные кривые) спектры действительной  $\langle \epsilon_1 \rangle$  и мнимой  $\langle \epsilon_2 \rangle$  частей комплексной псевдодиэлектрической функции  $\langle \epsilon \rangle$  образцов N1 (1), N2 (2), N3 (3),  $\phi = 70^\circ$ .

## Заключение

В настоящей работе методом химического восстановления Ag из раствора  $\text{AgNO}_3 + \text{HF}$  на поверхности *c*-Si были изготовлены структуры, представляющие собой дендритные наноструктуры Ag. Методом СЭ была проведена характеристика полученных структур в диапазоне длин волн 300–900 nm при угле падения  $70^\circ$ . Для интерпретации измеренных эллипсометрических данных были использованы модели Бруггемана, Таука-Лоренца, Гаусса и Друде. В результате была получена хорошая сходимость экспериментальных спектров действительной и мнимой частей комплексной псевдодиэлектрической проницаемости с расчетными спектрами, определены положения „объемного“ и локализованного плазмонных резонансов дендритных наноструктур Ag. Полученный результат демонстрирует возможность и перспективность применения предложенных в настоящей работе моделей для описания оптических характеристик таких сложных и морфологически развитых структур.

## Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (проект № FFUG-2024-0017).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] R.M.A. Azzam, N.M. Bashara. *Ellipsometry and Polarized Light* (North-Holland, Amsterdam, 1977).
- [2] T.W.H. Oates, H. Wormeester, H. Arwin. *Prog. Surf. Sci.*, **86** (11–12), 328 (2011). DOI: 10.1016/j.progsurf.2011.08.004
- [3] G.G. Politano, C. Versace. *Spectrosc. J.*, **1** (3), 163 (2023). DOI: 10.3390/spectroscj1030014
- [4] A.A. Ermina, V.O. Bolshakov, K.V. Prigoda, V.A. Tolmachev, S.A. Grudinkin, Yu.A. Zharova. *Opt. Spectrosc.*, **132** (7), 721 (2024). DOI: 10.61011/0000000000
- [5] J.B. Theeten, D.E. Aspnes. *Ann. Rev. Mater. Res.*, **11** (1), 97 (1981). DOI: 10.1146/annurev.ms.11.080181.000525
- [6] S. Bian, O. Arteaga. *Opt. Express*, **31** (12), 19632 (2023). DOI: 10.1364/OE.490197
- [7] K. Prigoda, A. Ermina, V. Bolshakov, D. Nazarov, I. Ezhov, O. Lutakov, M. Maximov, V. Tolmachev, Y. Zharova. *Coatings*, **12** (11), 1748 (2022). DOI: 10.3390/coatings12111748
- [8] Y. Zharova, A. Ermina, S. Pavlov, Y. Koshtyal, V. Tolmachev. *Phys. St. Sol. A*, **216** (17), 1900318 (2019). DOI: 10.1002/pssa.201900318
- [9] K. Prigoda, A. Ermina, V. Bolshakov, A. Tabarov, V. Levitskii, O. Andreeva, A. Gazizulin, S. Pavlov, D. Danilenko, V. Vitkin, Y. Zharova. *Opt. Mater.*, **149**, 114977 (2024). DOI: 10.1016/j.optmat.2024.114977
- [10] M. Lončarić, J. Sancho-Parramon, H. Zorc. *Thin Solid Films*, **519** (9), 2946 (2011). DOI: 10.1016/j.tsf.2010.12.068
- [11] V.A. Tolmachev, Yu.A. Zharova, A.A. Ermina, V.O. Bolshakov. *Opt. Spectrosc.*, **130** (2), 238 (2022). DOI: 10.21883/EOS.2022.02.53215.2668-21
- [12] M.N. Perera, D. Schmidt, W.E.K. Gibbs, S. Juodkakis, P.R. Stoddart. *Opt. Lett.*, **41** (23), 5495 (2016). DOI: 10.1364/OL.41.005495
- [13] C. Tanguy. *Phys. Rev. B*, **60** (15), 10660 (1999). DOI: 10.1103/PhysRevB.60.10660
- [14] P. Drude. *Ann. Phys.*, **270** (7), 489 (1888). DOI: 10.1002/andp.18882700706
- [15] D. Ge, J. Wei, J. Ding, J. Zhang, C. Ma, M. Wang, L. Zhang, S. Zhu. *ACS Appl. Nano Mater.*, **3** (3), 3011 (2020). DOI: 10.1021/acsanm.0c00296
- [16] D.T. Tran, L.T.Q. Ngan, C.T. Anh, M.K. Ngoc, L.V. Vu. *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.*, **7** (1), 015007 (2016). DOI: 10.1088/2043-6262/7/1/015007
- [17] S.A. Razek, A.B. Ayoub, M.A. Swillam. *Sci. Rep.*, **9** (1), 13588 (2019). DOI: 10.1038/s41598-019-49896-2
- [18] C. Dao Tran, N. Luong Truc Quynh, T. A. Cao, M. Kieu Ngoc. *Comm. Phys.*, **32** (2), 201 (2022). DOI: 10.15625/0868-3166/16113