

PACS numbers: 61.43.Gt, 61.46.Df, 68.03.Fg, 68.37.Hk, 73.20.Mf, 78.67.Rb, 81.16.Mk

Структура и оптические свойства пористых плёнок золота и серебра, полученных импульсным лазерным осаждением в вакууме

Э. Б. Каганович, И. М. Крищенко, Э. Г. Манойлов,
Н. П. Маслак-Гудима*, В. В. Кременицкий*

*Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарёва НАН Украины,
просп. Науки, 41,
03028 Киев, Украина*

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

Методами растровой электронной микроскопии исследована микроструктура плёнок пористого золота и пористого серебра, полученных методом импульсного лазерного осаждения из обратного потока частиц эрозионного факела. С помощью энергодисперсионного спектрометра определён элементный состав плёнок. Проанализированы отличия спектров пропускания пористых и сплошных плёнок. Установлены взаимосвязи между условиями получения, микроструктурой и оптическими свойствами плёнок. Показано, что оптические свойства плёнок определяются возбуждением, как поверхностных локальных плазмонов, так и поверхностных плазмон-поляритонов при указанных условиях наблюдения.

Методами растрової електронної мікроскопії досліджено мікроструктуру плівок пористого золота та пористого срібла, одержаних методом імпульсного лазерного осадження зі зворотнього потоку частинок ерозійного факела. За допомогою енергодисперсійного спектрометра було визначено елементний склад плівок. Проаналізовано відмінність спектрів пропускання пористих і суцільних плівок. Встановлено взаємозв'язки між умовами одержання, мікроструктурою й оптичними властивостями плівок. Показано, що оптичні властивості плівок визначаються збудженням як поверхневих локальних плазмонів, так і поверхневих плазмон-поляритонів за вказаних умов спостереження.

The microstructure of the porous gold and porous silver films fabricated by pulsed laser deposition from the reverse flow of particles of the erosion torch is investigated with scanning electron microscopy. The elemental composition of films is determined, using energy dispersive spectrometer. The

transmission spectra differences between the porous and continuous films are analysed. The correlations between the preparation conditions, microstructure, and optical properties of films are revealed. As shown, the optical properties of films are determined by excitation of both surface local plasmons and surface plasmon-polaritons under the specified observation conditions.

Ключевые слова: растровая электронная микроскопия, импульсное лазерное осаждение, плёнки пористого золота (серебра), поверхностный локальный плазмон.

(Получено 22 мая 2012 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Пористые благородные металлы привлекают внимание в связи с различными применениями, включая фотонику, сенсорику, нелинейную оптику, катализ и др. Это — нанокompозитные системы с новыми свойствами, которые востребованы, благодаря возможностям варьировать в широких пределах их структурные, оптические и другие свойства. Эти возможности реализуются разработками методов их формирования. Способы получения пористого золота (por-Au) и пористого серебра (por-Ag) включают электронно-лучевую литографию (см., например, [1]), методы, основанные на использовании шаблонов (см., например, [2, 3]). Небольшое число работ посвящено получению пористого золота, еще меньше — пористому серебру. Особый интерес вызывают сообщения [4–7] о получении ультратонких (100 нм) свободных нанопористых, с размером пор 10–50 нм, мембран золота путем растворения серебра из сплава серебро–золото. Было показано, что эти мембраны обладают свойствами как планарных пленок, так и наночастиц (НЧ), соответственно, демонстрируя возбуждения как поверхностного плазмон-поляритонного, так и поверхностного локального плазмонного резонансов [7].

Пленки пористого золота и пористого серебра, насколько нам известно, не были получены вакуумными методами. Среди вакуумных методов формирования нанокompозитных структур особое место отведено методу импульсного лазерного осаждения (ИЛО) [8]. В наших предыдущих работах [9, 10] методом ИЛО в вакууме были получены нанокompозитные пористые структуры, содержащие наночастицы золота и серебра, на которых наблюдали проявление поверхностного локального плазмонного резонанса.

Цель данной работы — исследовать влияние условий формирования пленок пористого золота и пористого серебра, полученных методом импульсного лазерного осаждения из обратного потока частиц эрозионного факела, на их структуру, морфологию, размеры зерен, состав, пористость и на оптические свойства — спектры пропускания.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В отличие от традиционного метода импульсного лазерного осаждения из прямого высокоэнергетического потока частиц эрозионного факела на подложку, расположенную на расстоянии по нормали к мишени, в данной работе использован метод импульсного лазерного осаждения из обратного низкоэнергетического потока частиц эрозионного факела на подложку, расположенную в области мишени. В наших предыдущих работах (см., например, [9]) было показано, что из прямого потока частиц растут шероховатые, «непористые» (пористость составляла всего несколько объемных процентов) структуры с резко неоднородным профилем поверхности, с размерами зерен большой дисперсности в диапазоне десятков нанометров. При осаждении же из обратного потока частиц формируются пленки более однородные, сильно пористые (пористость достигает 50–60 объемных %). Профиль толщины пленок близок к форме клина.

Луч лазера ИАГ:Nd³⁺ (длина волны излучения 1,06 мкм, энергия в импульсе 0,2 Дж, длительность импульса 10 нс и частота их повторения 25 Гц) сканировал мишень из кусочка золота или серебра в вакуумной камере в атмосфере аргона с давлением 10–20 Па. Плотность энергии облучения составляла $\cong 20$ Дж/см². Осаждение выполняли на подложку — монокристаллический кремний марки КДБ-10 и стекло. В этих условиях толщины пленок на участках, расположенных вблизи оси факела составляли 50–75 нм, вдали около 10–15 нм.

Исследование микроструктуры выполнено с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) JSM-6490 LV производства компании JEOL Ltd (Япония), оборудованного энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) INCA Energy 350 производства Oxford Instruments Analytical (Великобритания). Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием сигналов вторичных электронов (SEI) получены топографические изображения поверхности, а с использованием обратно рассеянных (BES, BEC) (отраженных) электронов — сведения о составе поверхности (изображения в композиционном контрасте (BEC)) и ее неоднородности. Энергия пучка электронов была 15–20 кэВ. Пространственное разрешение и глубина взаимодействия пучка электронов с образцом, определяемые плотностью образца, диаметром пучка и ускоряющим напряжением, составляли около 5–10 нм и 1–2 мкм соответственно.

Определение элементного состава образцов выполняли с помощью энергодисперсионного спектрометра при ускоряющем напряжении 15–20 кВ и токе пучка 1–3 нА. Количественный анализ химического состава выполняли путем сравнения интенсивностей характеристических рентгеновских линий образца и стандартов.

Спектры пропускания пленок измеряли на спектрометре СФ-26 в

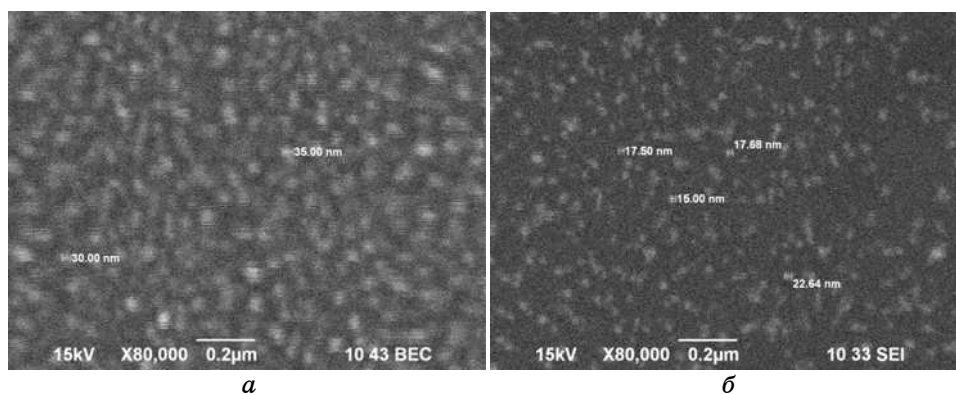


Рис. 1. Изображения с помощью РЭМ пленок пор-Аu на участках большей (а) и меньшей (б) толщины клина.

диапазоне энергий 1,3–3,7 эВ при нормальном падении света на образец.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования микроструктуры полученных пленок пор-Аu и пор-Аg методом растровой электронной микроскопии приведены на рис. 1–3. На рисунках 1, 2 даны примеры изображения во вторичных и в отраженных электронах пленок пор-Аu (рис. 1) и пор-Аg (рис. 2) в точках пленки с толщинами, убывающими по кривой клина (рис. 1, а, б, рис. 2, а, б). Изображения свидетельствуют о том, что состав пленок нанокompозитный, наряду с наночастицами

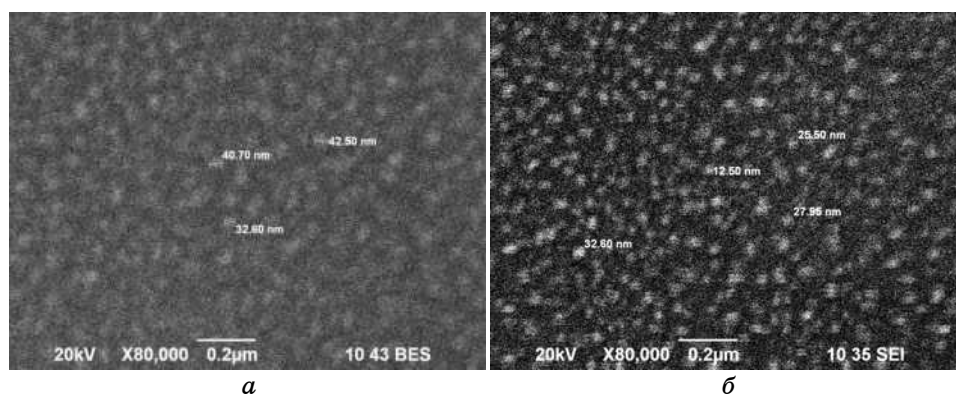


Рис. 2. Изображения с помощью РЭМ пленок пор-Аg на участках большей (а) и меньшей (б) толщины клина.

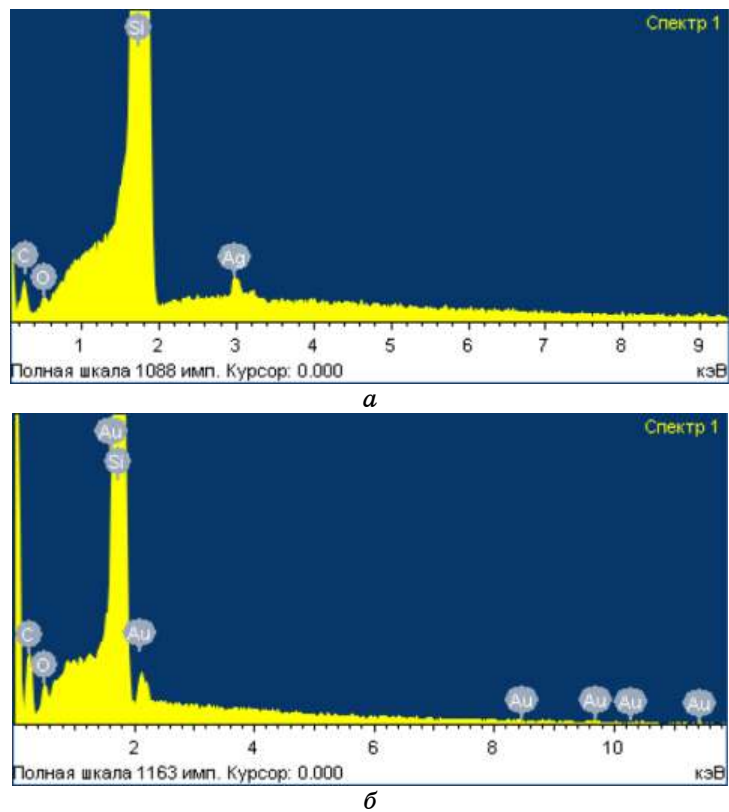


Рис. 3. Рентгеновские спектры полученных пленок por-Au (*а*) и por-Ag (*б*) на кремнии КДБ-10. Слева направо: углерод, кислород, кремний, золото (серебро).

металла (светлые пятна) присутствуют поры (темные пятна). В отличие от Au НЧ зерна серебра представляют собой гетерочастицу, включающую ядро — Ag НЧ и оболочку в виде оксидов серебра. Соотношение по площади светлых и темных участков сопоставимо, что указывает на высокую пористость пленок, составляющую 50–60 объемных %.

Как видно из сравнения рис. 1, *а, б* и рис. 2, *а, б*, большими размерами НЧ (до 30–40 нм для пленок por-Au и до 50 нм для пленок por-Ag) характеризуются нанокомпозиты большей толщины, сформированные вблизи оси эрозионного факела. Форма НЧ в этой области в большей степени отличается от сферической, в то время как форма НЧ на участке пленки меньшей толщины, удаленной от оси факела, практически сферическая. Их размеры меньше, не превышают 15–20 нм для пленок por-Au и 35 нм для пленок por-Ag. Несколько большие размеры Ag НЧ связаны с их гетероструктурой,

с наличием оболочек — оксидов серебра. Наблюдаемая микроструктура обусловлена указанными выше условиями формирования пленок из обратного потока частиц эрозионного факела, когда более крупные НЧ и большее их количество за время импульса лазерного излучения поступает на участок пленки, расположенной вблизи оси факела.

По предварительным данным, определенная пористость толстых участков пленки несколько больше, в 1,15–1,4 раза, чем тонких. Это связано с большей неупорядоченностью микроструктуры толстых участков пленки, с большими их размерами и большим отклонением от сферической формы. В то же время более тонкие пленки характеризуются большей упорядоченностью микроструктуры, несколько меньшей пористостью.

На рентгеновских спектрах, кроме золота и серебра, идентифицируются кремний — материал подложки, углерод — как следствие условий формирования пленок в вакуумной камере, откачиваемой масляными насосами. Наличие кислорода обусловлено формированием оксидного слоя SiO_x на *c*-Si подложке. В качестве примера на рис. 3 приведены рентгеновские спектры для пленок por-Au (рис. 3, а) и por-Ag (рис. 3, б). Результаты определения элементного состава пленок свидетельствуют о том, что весовые % составляют: золота, серебра — 1,5–2,5, кислорода — 1–1,5, кремния — до 80, углерода — до 20.

На рисунке 4 представлены измеренные на спектрометре СФ-26 в диапазоне длин волн 360–1000 нм при нормальном падении света спектры пропускания $T(\lambda)$ пленок por-Au (кривые 1, 3) и por-Ag (кривые 2, 4) для точек меньшей (кривые 1, 2) и большей (кривые 3, 4) толщин клина.

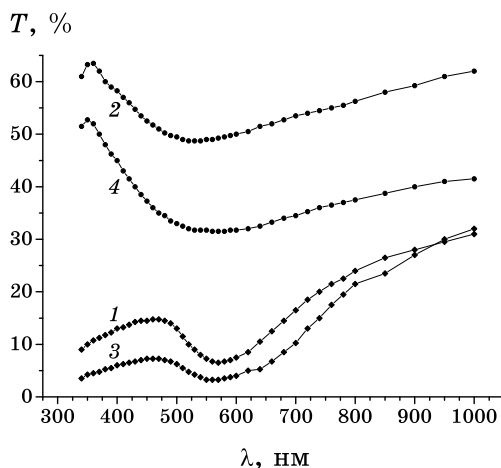


Рис. 4. Спектры пропускания пленок por-Au (кривые 1, 3) и por-Ag (кривые 2, 4) для точек меньшей (кривые 1, 2) и большей (кривые 3, 4) толщин клина.

(кривые 2, 4), полученных вдали (кривые 1, 2) и вблизи (кривые 3, 4) от оси факела. В отличие от сплошных пленок золота (серебра), для которых свет сильно поглощается в ближней ИК- и видимой областях спектра из-за поглощения на свободных носителях, как видно из рис. 4, в пленках por-Au (por-Ag) это поглощение отсутствует в области длин волн больше 620 нм. Для них проявляются пики поглощения около 2,25 эВ для por-Au и 2,6 эВ для por-Ag, связанные с возбуждением поверхностных локальных плазмонов на наночастицах металла. Для значений энергий больших энергий плазмонного резонанса для пленок por-Au характер спектров определяется поглощением на $d-sp$ межзонных переходах. Он аналогичен для пленок пористого и массивного золота. В этой области больших энергий для пленок por-Ag поглощение отсутствует, так как энергии их межзонных переходов смещены в сторону больших энергий по сравнению с измеряемым диапазоном. Сопоставление кривых 1 и 2 свидетельствует о том, что с увеличением размеров наночастиц спектры $T(\lambda)$ уширяются и несколько смещаются.

Различие волновых векторов поверхностных плазмон-поляритонов сплошной пленки (массивного металла) и фотонов определяет запрет на взаимодействие плазмонного возбуждения и светового излучения без подбора режима полного внутреннего отражения (ПВО). Для наночастиц, как следствие кривизны их поверхности, происходит отмена этого запрета. Этим определяется различие спектров пропускания сплошных пленок и пористых, содержащих наночастицы. С другой стороны, в пористых пленках может иметь место диполь-дипольное взаимодействие между НЧ, в результате которого колебания плазмонов в одной наночастице индуцируют колебания в соседних. Если расстояние между НЧ меньше длины распространения поверхностных плазмон-поляритонов, то происходит их возбуждение. Если же расстояние между НЧ больше этой длины, то ее распространение ограничивается размерами НЧ, т.е. имеет место поверхностное локальное плазмонное возбуждение. По приведенным выше данным расстояние между НЧ меньше длины волны поверхностного плазмонного поляритона. Эти данные подтверждают результаты нашей (совместно с группой профессора Сердеги Б. К.) статьи [10], в которой методом поляризационной модуляции электромагнитного излучения были исследованы в геометрии Кречмана, в режиме ПВО рассматриваемые пористые пленки золота и серебра.

Было показано, что для этих пористых пленок возможно одновременно взаимодействие, как с p -, так и с s -поляризованным светом. Соответственно, наряду с возбуждением поверхностных плазмон-поляритонов имело место и возбуждение поверхностных локальных плазмонов. Из характеристик поляризационной разности коэффициентов внутреннего отражения $\Delta\rho = R_s^2 - R_p^2$ в условиях

поверхностного плазмонного резонанса были получены сведения о толщине пленок, их морфологии, топологии (величине шероховатости, степени дисперсности НЧ), диэлектрических свойствах. Характер угловой зависимости поляризационной разности коэффициентов отражения $\Delta r(\theta)$ для por-Au (por-Ag) пленок толщиной около 50 нм отличался от таковой для сплошных пленок отсутствием резонансного угла возбуждения и наличием «нерезонансного» компонента отражения от диэлектрика. Для пленок por-Au (por-Ag) зависимости $\Delta r(\theta)$ имели отрицательный участок с отрицательным знаком кривизны, что присуще возбуждению только *p*-поляризованным светом. Для пленок меньшей толщины отрицательный участок зависимости $\Delta r(\theta)$ имел положительный знак кривизны, что указывало на возбуждение волнами *s*- и *p*-поляризации. Спектральные зависимости поляризационной разности в диапазоне длин волн $\lambda = 450\text{--}1000$ нм подтвердили картину взаимодействия электромагнитного излучения с электронной структурой НЧ. Так, для пленок por-Au наблюдали характерные пики на длине волны $\lambda = 530$ нм, близкой к резонансной частоте возбуждения Au НЧ. Это указало на наличие диспергированных НЧ по всему объему пленок. Наличие отрицательного знака этих спектров как для por-Au, так и por-Ag указывало на взаимодействие со светом *s*- и *p*-поляризации. Для более толстых пленок спектральные характеристики $\Delta r(\lambda)$ были подобны аналогичным для сплошных пленок; взаимодействие с электромагнитной волной носило плазмон-поляритонный характер. Итак, полученные данные при анализе этих зависимостей о толщине, морфологии пленок согласуются с результатами структурных исследований данной работы.

4. ВЫВОДЫ

Объектом исследования являются пленки, полученные методом импульсного лазерного осаждения из обратного потока частиц эрозионного факела на подложку, расположенную в плоскости мишени, пористого золота (por-Au) и пористого серебра (por-Ag) толщиной до 100 нм, пористостью в 50–70 объемных % и с размерами наночастиц до нескольких десятков нанометров.

Методом растровой электронной микроскопии определена микроструктура и с помощью энергодисперсионного спектрометра элементный состав пленок. Проанализированы связи между условиями формирования, морфологией и спектрами пропускания пленок. Показано, что полученные пленки por-Au, por-Ag характеризуются в отличие от сплошных (массивных) пленок возбуждением поверхностных локальных плазмонов. В исследованных пленках por-Au и por-Ag выполнено сопоставление с возбуждением в условиях нарушенного полного внутреннего отражения как поверхностных ло-

кальных плазмонов, так и поверхностных плазмон-поляритонов.

Работа выполнена при поддержке Национальной целевой научно-технической программы «Нанотехнологии и наноматериалы» на 2010–2014 гг.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. H. Mertens, J. Verhoeven, A. Polman, and F. D. Fichelaar, *Appl. Phys.*, **85**: 1317 (2004).
2. R. Seshadri and F. C. Meldrum, *Adv. Mater.*, **12**, No. 15: 1149 (2000).
3. H. Masuda and K. Fukuda, *Science*, **28**: 1466 (1995).
4. Yi Ding and J. Erlebacher, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**: 7772 (2003).
5. J. Erlebacher, M. J. Aziz, A. Karma, N. Dimitrov, and K. Sleradzki, *Nature*, **410**: 450 (2001).
6. Yi Ding, Y-K Kim, and J. Erlebacher, *Adv. Mater.*, **16**, No. 21: 1897 (2004).
7. F. Yu, S. Ahl, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, W. Knöhl, and J. Erlebacher, *Anal. Chem.*, **78**: 7346 (2006).
8. A. V. Kabashin and M. Meuner, *Recent Advances in Laser Processing of Materials* (Eds. J. Perrière, E. Millon, and E. Fogarassy) (Amsterdam: Elsevier: 2006), ch. 1, p. 1.
9. Е. Б. Каганович, І. М. Кізяк, Е. Г. Манойлов, Л. С. Максименко, І. Є. Матяш, С. П. Руденко, Б. К. Сердега, *Укр. фіз. журн.*, **54**, № 6: 624 (2009).
10. Э. Б. Каганович, С. А. Кравченко, Л. С. Максименко, Э. Г. Манойлов, И. Е. Матяш, О. Н. Мищук, С. П. Руденко, Б. К. Сердега, *Оптика и спектроскопия*, **110**, № 9: 552 (2011).