

Оптичні властивості поверхневих метал-діелектричних композитів на основі пористих Si та SiO₂

О.С. Кондратенко^{1,*}, В.Р. Романюк¹, М.Л. Дмитрук¹, М.Б. Пінковська²

¹ Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, проспект Науки 41, 03680 Київ, Україна

² Інститут ядерних досліджень НАН України, проспект Науки 47, 03680 Київ, Україна

(Одержано 20.10.2017, у відредагованій формі – 13.11.2017, опубліковано online 24.02.2018)

У роботі досліджено оптичні властивості поверхневих композитів «метал-діелектрик (напівпровідник)», отриманих впровадженням плазмон-активних наночастинок золота на модифіковану шорстку поверхню кремнію або в пористий шар SiO₂ на поверхні Si. Мікроскопічні дослідження виявили особливості топології розподілу наночастинок Au в залежності від типу поверхні та параметрів термовідпалу. Методами спектроскопії відбивання та спектральної еліпсометрії виявлено збудження поверхневих плазмонів та показана можливість керувано змінювати оптичні параметри композитів при впровадженні/нанесенні наночастинок Au в пористу матрицю та додаткових термовідпалах. Проведено аналіз оптичних та структурних параметрів композитів в рамках теорії ефективного середовища Бруггемана та побудовано оптичні моделі таких гетероструктур.

Ключові слова: Поверхневий композит, Пориста матриця, Наночастинки, Поверхневі плазмони, Оптичні властивості.

DOI: [10.21272/jnep.10\(1\).01018](https://doi.org/10.21272/jnep.10(1).01018)

PACS numbers: 78.67. – n, 81.07. – b, 81.70.Fy

1. ВСТУП

Нанокompозитні та наноструктуровані середовища – це база, на основі якої можна створювати матеріали з заданими структурними, електричними, оптичними властивостями. Властивості таких композитних гетеросистем можуть суттєво відрізнитись від властивостей як матеріалу матриці, так і ізольованих наночастинок [1, 2]. Композитні матеріали на основі пористих діелектриків з нанорозмірними металевими включеннями є перспективними з точки зору їх використання для створення новітніх оптичних та наноелектронних пристроїв, в основу роботи яких покладено використання явища збудження поверхневих (локалізованих) плазмонів (коливань) та поверхневих плазмонних поляритонів (хвиль).

Зокрема, в сенсоріці задля отримання інформації про оточення (аналіт) використовується інформація про зміну електрофізичних, оптичних або електричних властивостей сенсорного елемента при взаємодії з цим аналітом.

Основними шляхами збільшення ефекту від взаємодії таких твердотільних систем з газами або рідинними середовищами є збільшення площі поверхні взаємодії, наприклад – за рахунок розвиненої, зокрема пористої, поверхні, а також використання компонент, які мають характерний резонанс, параметри якого чутливі до властивостей оточення (наприклад, поверхневий плазмонний резонанс в наночастинках деяких металів) [2]. Взаємодія світла з молекулами аналіту суттєво зростає в підсиленому ближньому полі в околі плазмонних наночастинок. Розробка технології створення поверхневих композитів та композитних плівок на кремнієвих підкладках дає можливість інтегрувати новітні елементи нано-плазмоніки в мікроелектронні технології у різних

електронних пристроях, як-то фотодетектори, сенсори, сонячні елементи та ін. [3-6].

При адсорбції газових молекул на поверхні твердого тіла спостерігаються адсорбцеелектричні ефекти. Цей ефект можна підсилити збільшенням питомої площі поверхні сенсора, наприклад – за рахунок використання мезопористого кремнію [7], або введенням каталітичних кластерів (наприклад, наночастинок діоксиду олова (SnO₂) для підвищення селективності та кількості адсорбованих молекул [3]. Також композити на основі мезопористих матриць дозволяють фіксувати морфологію композитів, що важливо для функціонування сенсорів при підвищених температурах.

Для сенсорів, побудованих на вимірюванні оптичних параметрів, широко використовуються композити (наночастинки) на підкладці, що дозволяє отримувати підсилення взаємодії за рахунок збудження локальних поверхневих плазмонів. У системах з прозорою тонкою плівкою можуть збуджуватися локальні плазмонні та хвилеводні моди. Якщо тонка прозора хвилеводна плівка пориста, то це дає змогу збільшити питому площу поверхні та контакту з аналітом [8]. Заповнення внутрішньої поверхні пористої плівки наночастинками плазмон-активного металу дозволяє вельми ефективно варіювати резонансні частоти поверхневого композиту, що є безумовно дуже важливим для практичних застосувань в біології, медицині та ін.

В даній роботі для створення наноструктурованого композитного матеріалу використовували впровадження наночастинок металу (Au) в напівпровідникові (Si) та діелектричні (SiO₂) матриці різного ступеня поруватості, створені бомбардуванням високоенергетичними частинками. Метод іонного опромінення – це один із ефективних технологічних спосо-

* kondratenko@isp.kiev.ua

бів отримання різного за морфологією та властивостями структурованого композитного матеріалу [9-11]. Створюючи відповідну композитну гетеросистему, можна керувати її структурними (пористість, розмір і форма пор) та оптичними характеристиками, а саме змінювати ефективні оптичні константи в широкому спектральному діапазоні і варіювати спектральний діапазон збудження плазмонів (в нанодротах, наночастинках). Таким чином, метою даної роботи є встановлення взаємозв'язку між морфологією та оптичними параметрами актуальних для сенсорики та фотovoltaїки структур в залежності від товщини шарів, розміру та форми нанорозмірних включень, структурних перетворень, що відбуваються внаслідок термообробки, та інших умов виготовлення.

2. ОТРИМАННЯ КОМПОЗИТІВ ТА МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ

Виготовлялись тонкоплівкові композити на основі діелектричної та напівпровідникової матриць. Підкладкою слугувала пластина монокристалічного Si *n*-типу (100) (КЕФ-4.5) з тонким природним окисним шаром на поверхні ($d \approx 3$ нм) та з плівкою діоксиду кремнію SiO₂ ($d \approx 500$ нм), вирощеною методом термічного окиснення монокристалічної кремнієвої підкладки при температурі 800°C в парах води.

Пластини монокристалічного Si з природним поверхневим окисним шаром опромінювали на циклотроні У-120 ІЯД НАНУ великим флюенсом (10^{17} см⁻²) 27.2 МеВ йонів гелію (α -частинок), в результаті чого суттєво збільшувалась шорсткість поверхні.

Створення системи нанорозмірних пор в діелектричному шарі двоокису кремнію товщиною 500 нм проводилось опроміненням швидкими йонами ¹³¹Xe з енергією 130 МеВ, флюенсом $(1 - 5) \times 10^8$ см⁻² на циклотроні ІЦ-100 (Лабораторія ядерних реакцій Об'єднаного інституту ядерних досліджень, Дубна, Росія). Таке опромінення призводить до утворення прихованих треків, котрі після хімічної обробки в 1.5 % розчині HF витравлюються, утворюючи відкриті нанорозмірні пори в плівці SiO₂. Описаний метод дає можливість змінювати форму, розміри, глибину, поверхневу густину та орієнтацію пор, оскільки параметри поруватого шару залежать від параметрів опромінення (маси, енергії та флюенса йонів), умов протравлювання, а також типу матеріалу підкладки (напівпровідник, діелектрик, полімер), в котрому формуються треки [12].

Для отримання нанокompозиту «метал-діелектрик(напівпровідник)» на поверхню обох типів підкладок (матриць) осаджували плівки золота масовою товщиною $d = 6-8$ нм методом термічного випаровування і конденсації металу у вакуумі на установці ВУП-5 (залишковий тиск 3×10^{-4} мм Рт ст., швидкість осадження 0.5 – 2 нм/с). Отримані зразки відпалювали при температурі $T = 280 - 400^\circ\text{C}$ впродовж різного часу у вакуумі для контрольованої зміни топології металевої плівки та, відповідно, поверхневого композиту [13].

Морфологію поверхневих покриттів вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) MIRA-3 (TESCAN) та атомно-силового мікрос-

копа (АСМ) типу Dimension TM 3000 (VEECO). АСМ вимірювання проводили у повітрі при кімнатній температурі із застосуванням вістря з нітриду кремнію у режимі періодичного контакту (tapping mode). Радіус заокруглення вістря кантилевера приблизно дорівнював 10 нм.

Оптичні властивості наноструктурованих композитних систем досліджувались двома незалежними методами: 1) спектроскопією відбивання *p*-поляризованого світла на спектрофотометрі ДМР-4 у спектральному діапазоні $\lambda = 360 - 1100$ нм при кількох кутах падіння світла; та 2) спектральною еліпсометрією. Вимірювання поляризаційних (еліпсометричних) кутів Ψ (відносна зміна амплітуд для *p*- і *s*-поляризацій) і Δ (різниця фаз) композитних гетеросистем проводились на спектральному еліпсометрі SE-2000 (SEMILAB) в діапазоні довжин хвиль $\lambda = 250 - 1650$ нм при кутах падіння $65^\circ - 75^\circ$.

З оптичних спектрів визначали параметри шарів композитів (комплексний показник заломлення $N = n + ik$, товщину, об'ємний вміст компонентів) шляхом розв'язування оберненої еліпсометричної та спектроскопічної задач на основі підгонки параметрів оптичних моделей до експериментально вимірних еліпсометричних спектрів $\Psi(\lambda)$ і $\Delta(\lambda)$ та спектрів відбивання $R_p(\lambda)$, відповідно. Зокрема, для визначення цих параметрів застосовано теорію ефективного середовища в наближенні Бруггемана для статистичних гетеросистем [2]. Оптичні параметри компонент композиту (Au, SiO₂, Si) взято з [14].

Таким чином, застосовані в роботі два типи попереднього структурування поверхні підкладок дозволили отримати шорсткі поверхні та порувати шари з суттєво різними статистичними геометричними параметрами рельєфу (морфологією). Напилення золота на такі розвинені поверхні Si та подальший їх відпал призвів до формування поверхневої композитної наногетеросистеми.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Структура поверхневих композитів

Загалом, існує кілька механізмів модифікації поверхні та приповерхневого шару матеріалу шляхом опромінення швидкими зарядженими частинками.

Відомо, що проходячи через речовину, швидкі йони ($m > m_e$) втрачають енергію завдяки непружним співударам з електронною підсистемою атомів (збудження, іонізація) та в результаті пружних співударів з атомами речовини. В процесі гальмування роль останніх зростає; вони вибивають атоми з вузлів в кристалічній ґратці, утворюючи первинні радіаційні дефекти. Кожен з вибитих атомів з достатньою енергією, в свою чергу, створює один чи декілька щільних каскадів атомних зміщень, котрі можуть перекриватися, утворюючи розупорядковані зони розміром до десятків нанометрів. Глибина проникнення високоенергетичних йонів залежить від енергії, маси і атомного номера йонів, а також від густини матеріалу підкладки. При цьому, імплантовані йони, а також створювані ними дефекти, розподілені по глибині. Максимальна кількість дефектів

створюється в кінці пробігу.

Розвиток каскаду атомних співударів у матеріалі при опроміненні високоенергетичними йонами проходить за дуже короткі проміжки часу ($\sim 10^{-12}$ с) [15], а гранична величина тиску в каскадній області складає декілька десятків кілобар. Різне розширення розігрітої каскадної області, де температура сягає $\sim 5000 \div 6000$ К, породжує цілу низку процесів, зокрема аморфізацію матеріалу, подальшу рекристалізацію і можливе виникнення полікристалічної області з дефектами пакування та дислокаціями.

Коллективні процеси взаємодії в умовах великої густини атомних зіткнень можуть ініціювати внутрішньо-фазові перебудови та їхнє поширення у матриці – ефект самоорганізації [16]. В результаті морфологія дефектів опроміненого кремнію є досить складною, що впливає на структурні, механічні, електричні, оптичні властивості матеріалу.

У випадку імплантації кремнію значними потоками газів (йони водню, гелію) спостерігається ще один ефект – утворення нанопорожнин [17]. Завдяки низькій розчинності гелій сегрегується у виниклих при опроміненні вакансійно-газових комплексах і, залежно від параметрів імплантації таких, як енергія та потік, формує бульбашки. Тому реальна картина розподілу дефектів у опроміненому матеріалі може включати точкові дефекти, протяжні дефекти

обох типів (вакансійні та міжвузловинні комплекси), виживання котрих залежить від того, наскільки вони були розділені при імплантації. Чи міститимуть гелій вакансійні комплекси, залежить від швидкості введення пошкоджень, термічної та радіаційно-стимульованої рухливості газу та дефектів.

Наші попередні дослідження монокристалічного кремнію, опроміненого значними флюенсами ($> 10^{17}$ см $^{-2}$) α -частинок з енергією 27.2 MeV та довжиною пробігу порядку 360 мкм виявили, що найбільші порушення структури спостерігаються наприкінці пробігу йонів; перпендикулярно напрямку опромінення формуються шари з пустотами, (котрі, залежно від інтенсивності потоку частинок, можуть займати різне положення стосовно області гальмування); та відбуваються зміни в приповерхневій області кремнію – набрякання, можливо, зумовлені радіаційно-стимульованим рухом гелію та дефектів до поверхні.

Результати АСМ (рис. 1) показують, що опромінення кремнію з тонким природнім окислом 27,2 MeV-ними α -частинками флюенсом (10^{17} см $^{-2}$) веде до зміни топології поверхні монокристала – вона стає досить шорсткою. Середньоквадратична шорсткість поверхні (*rms*) монокристала Si до опромінення складала близько 1 нм, а після опромінення α -частинками зросла до 20 нм.

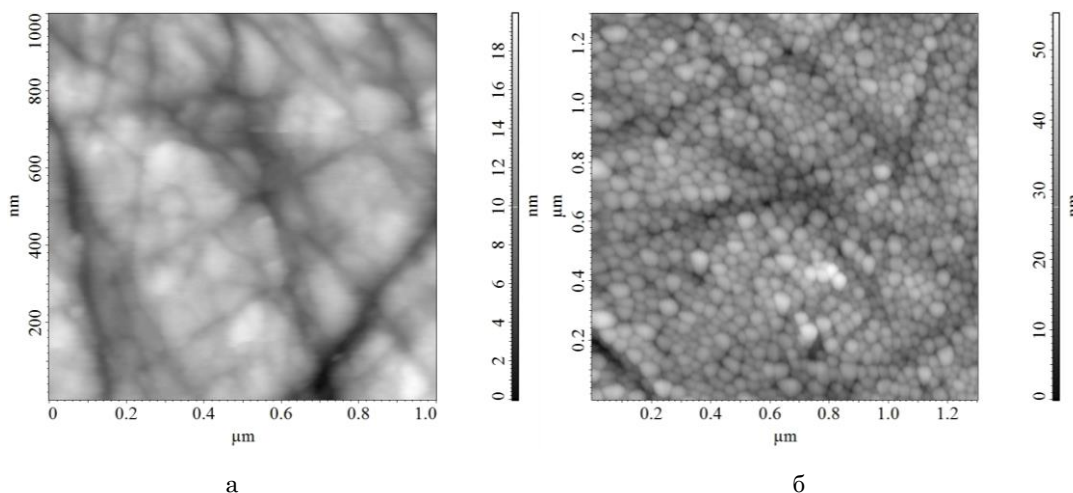


Рис. 1 – 2D АСМ зображення поверхні *n*-Si, опроміненої α -частинками (енергія 27.2 MeV, флюенс 10^{17} см $^{-2}$) (а) та острівцевої плівки золота на ній після термовідпалу при $T = 280^\circ\text{C}$ впродовж 1 години (б)

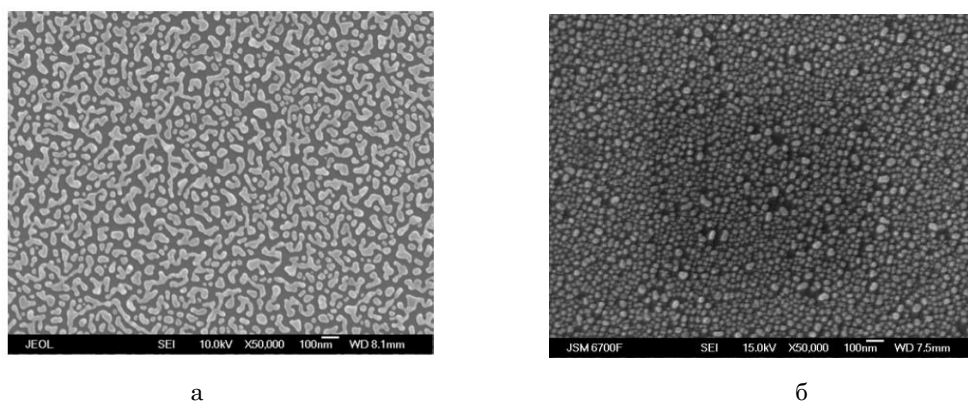


Рис. 2 – СЕМ зображення поверхні золотої плівки з масовою товщиною 8 нм, осадженої на плоску (а) і на опромінену α -частинками поверхню кремнію (б) та відпалених у вакуумі при $T = 280^\circ\text{C}$ упродовж 15 хв

На рис. 2а наведено СЕМ зображення поверхні золотої плівки з масовою товщиною 8 нм, яку осаджено на плоску кремнієву підкладку і відпалено при температурі 280°C впродовж 15 хв. Як бачимо, після термічної обробки плівка на плоскій поверхні набуває лабіринтної структури, подібну до якої спостерігали в [13], а острівці металу мають несиметричну (нерегулярну) форму. За аналогічних умов, на модифікованій опроміненням α -частинками шорсткій поверхні кремнію формується острівцева плівка (рис. 2б), що складається з окремих ізольованих зерен Au із середнім розміром 27 ± 7 нм і поверхневою густиною порядку $8.3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

У випадку бомбардування важкими йонами ^{131}Xe має місце інший ефект і отримується матриця для композиту з суттєво іншими параметрами. Для ^{131}Xe пробіг іонів в твердому тілі становить ~ 20 мкм. Як показано в [15], важкі високоенергетичні йони, потрапляючи в кристал, викликають іонізацію та збудження атомів матеріалу вздовж всієї траєкторії руху. Кожна частинка зі снопа важких йонів створює трек (область сильного збурення матеріалу в нанометричному оточенні траєкторії йона), аналогічний іншим частинкам даного снопу. Структурні зміни в області траєкторії швидкого йона мають локальний характер, а нанометровий та наносекундний масштаби релаксації збудженого матеріалу забезпечують незначне збудження оточуючої матриці. Оскільки напрям руху падаючого йона практично не змінюється, тому траєкторія руху важких йонів більш прямолнійна, і, як наслідок, утворюється прихований трек, котрий можна виявити з допомогою хімічного травлення.

На рис. 3а приведені СЕМ зображення поверхні поруватої плівки SiO_2 на підкладці Si, отриманої опроміненням швидкими йонами ^{131}Xe та наступним хімічним витравлюванням прихованих треків. Вхідний діаметр пор на поверхні $\sim 40 - 50$ нм. Частка твердої фази (SiO_2) у приповерхневому шарі становить $f \approx 0.6 \pm 0.2$. Напилення золотої плівки на поверхню пористого наноструктурованого por-SiO_2 та її подальший відпал призвело до створення 3-компонентного композиту – «Au-por-SiO₂» на поверхні SiO_2/Si .

СЕМ зображення структури після напилення Au та термовідпалу (рис. 3б, в) демонструють нерівномірне заповнення наночастинками пор шару діоксиду кремнію. Видно, що частинки золота розташовані на поверхні SiO_2 та у порах верхньої частини плівки SiO_2 товщиною близько 100 нм. В той самий час, нижній підшар SiO_2 , товщиною ~ 400 нм, виявився незаповненим Au (рис. 3в), ймовірно, внаслідок нерівномірного витравлювання нанопор вглиб плівки SiO_2 [9]. Крім того, внаслідок термовідпалу на такій поверхні формуються наночастинки золота значно меншого розміру, порядку 10 нм.

3.2 Оптичні властивості поверхневих композитів

Морфологія плазмон-активних металевих плівок та поверхневих композитів на їх основі визначає їхні оптичні властивості. На рис. 4 показано як зміню-

ються спектри відбивання діелектричної або напівпровідникової матриці після введення в них наночастинок золота.

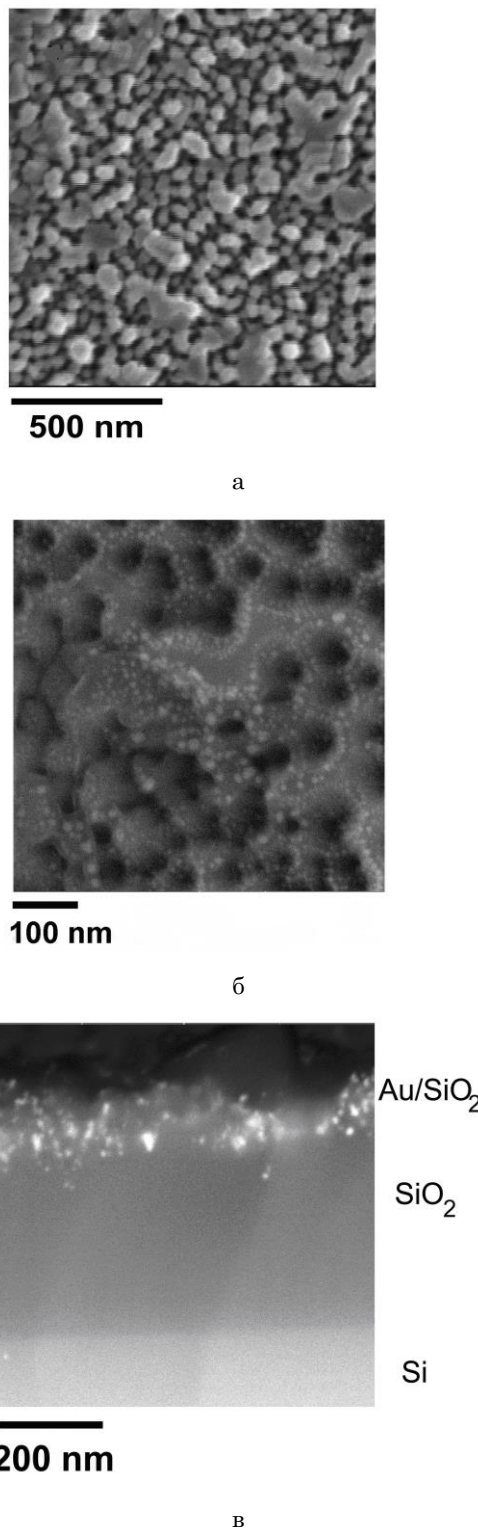


Рис. 3 – СЕМ зображення поверхні (а, б) і поперечного перерізу (в) початкового зразка $\text{por-SiO}_2/\text{Si}$, отриманого опроміненням швидкими йонами ^{131}Xe та хімічним травленням (а), та з осадженою і відпаленою при $T = 280^\circ\text{C}$ впродовж 1 години у вакуумі плівкою золота на por-SiO_2 (б, в)

Зміни положення та ширини смуги локального (поверхневого) плазмонного резонансу у спектрі відбивання золотої плівки масовою товщиною 8 нм на плоскій кремнієвій підкладці (рис. 4а) викликані змінами морфології плівки та форми наночастинок металу в ній внаслідок відпалу. Видно, що в спектрі відбивання щойно осадженої плівки золота спостерігається широка смуга з максимумом поблизу 750 нм, зумовлена збудженням поверхневих (локальних) плазмонів. Такий широкий резонанс пов'язаний з несферичною формою частинок та широким розподілом їх за формою і розміром. Відпали при $T = 280^\circ\text{C}$ тривалістю від 15 хв. до 4 годин призводять до звуження резонансного максимуму та зміщення в короткохвильову область спектра. Після відпалу при температурі 400°C максимум в спектрі відбивання звужується і спостерігається в області 500 - 600 нм, що відповідає випадку збудження локальних (поверхневих) плазмонів в майже сферичних ізольованих золотих наночастинках.

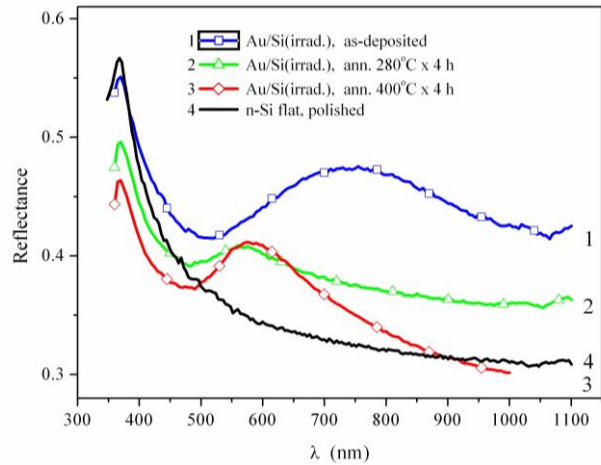
У випадку формування золотої плівки на шорсткій поверхні Si, отриманій внаслідок опромінення α -частинками, пік плазмонного резонансу у спектрах відбивання в околі $\lambda \approx 550$ нм спостерігався вже після відпалу при температурі $T = 280^\circ\text{C}$ впродовж 1 години у вакуумі (рис. 4б). Причому ширина цього резонансу на шорсткій підкладці менша, ніж на плоскій. Цей результат разом з даними СЕМ (рис. 2) свідчить про те, що такі тонкі золоті плівки внаслідок термічного відпалу змінюють свою топологію, а саме, – перестають бути суцільними і розпадаються на острівцеві плівки, причому шорстка поверхня підкладки дозволяє активувати цей процес при нижчій температурі відпалу.

Впровадження золота в пори нанопористого SiO_2 , сформованого опроміненням швидкими йонами ^{131}Xe , призвело до зміни ефективних оптичних параметрів композиту, але в цілому пориста композитна плівка залишилась прозорою, що дозволяє збудження в ній інтерференційних мод (рис. 4в). Амплітуда інтерференції після впровадження наночастинок в області 500 - 600 нм трохи збільшилась, але параметри екстремумів інтерференції залишились такими ж, як і для початкової плівки, тобто і чутливість до інтерференції таж.

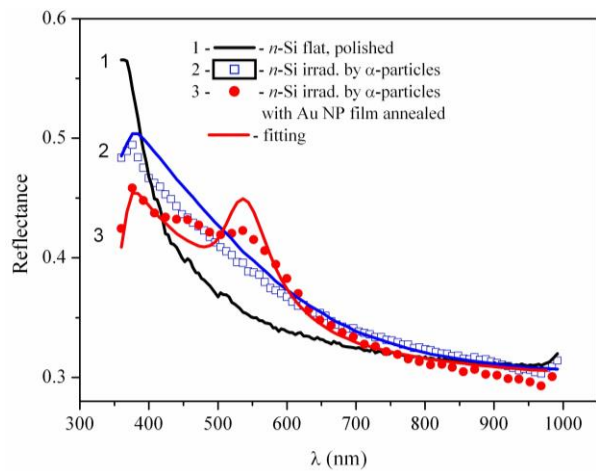
Вимірювання спектральних залежностей еліпсометричних параметрів Ψ , Δ (рис. 5) також виявили суттєвий вплив інтерференції в тонкій плівці por-SiO_2 для всіх досліджуваних структур «Au-por-SiO₂-Si». Тому такі сенсбілізовані наночастинами композити можуть використовуватись в сенсорах на основі реєстрації інтерференційних мод.

3.3 Оптичні моделі структур з поверхневими композитами

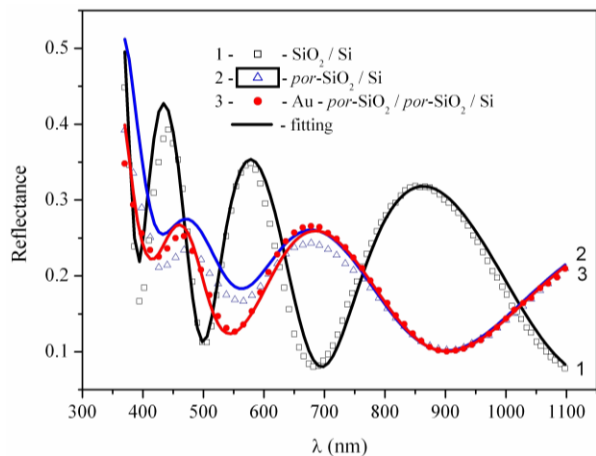
Кількісний аналіз отриманих спектрів дозволив підібрати адекватні оптичні моделі отриманих структур та визначити оптичні параметри, товщини та фактори заповнення композитних гетеросистем. Для їх фізичного обґрунтування було використано результати досліджень морфології структур, зокрема дані АСМ та СЕМ вимірювань. Схематичне зображення та параметри моделей для кожного композиту наведено на рис. 6 та рис. 7.



а



б



в

Рис. 4 – Спектральні залежності коефіцієнта відбивання р-поляризованого світла при куті падіння 10° для плівки Au масовою товщиною 8 нм на плоскій поверхні кремнію до та після термічного відпалу при різних температурах (а); для опроміненого α -частинками n-Si, та з нанесеною і відпаленою при $T = 280^\circ\text{C}$ впродовж 1 години у вакуумі плівкою золота з масовою товщиною 8 нм (б); для вихідного зразка SiO_2/Si , $\text{por-SiO}_2/\text{Si}$ та створеного на його основі композиту «Au – por-SiO₂» на поверхні SiO_2/Si (в)

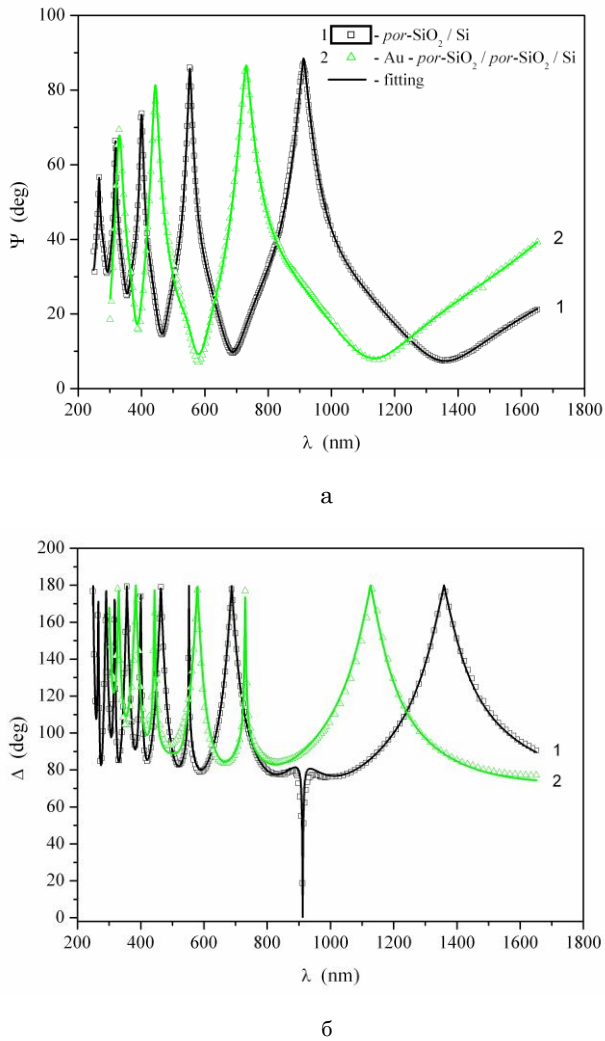


Рис. 5 – Спектральні залежності еліпсометричних кутів Ψ , Δ (при куті падіння випромінювання 70°) для вихідного зразка $por\text{-SiO}_2/\text{Si}$ та створеного на його основі композиту « Au-por-SiO_2 » на поверхні $por\text{-SiO}_2/\text{Si}$. Символи – експеримент, суцільні лінії – теоретичні криві, розраховані за параметрами, отриманими з підгонки експериментальних спектрів

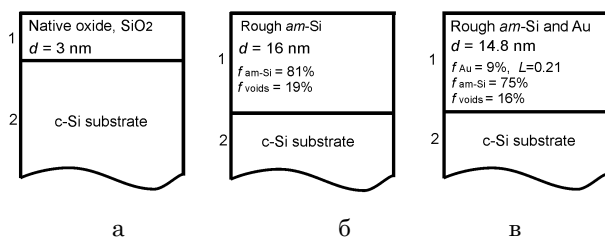


Рис. 6 – Оптичні моделі структури монокристалічного кремнію з власним окислом (а), на поверхні якого опроміненям високоенергетичними α -частинками створено шорсткий шар (б), та після впровадження в нього наночастинок металу (в)

Результати структурного (морфологічного) аналізу показали, що композитні плівки складаються з кількох (двох або трьох) компонент (метал (Au), аморфний Si або SiO_2 , та пори (пустоти)). Розміри неоднорідностей (пор та наночастинок) в них значно менші за довжину хвилі падаючого світла, тому для

аналізу оптичних спектрів можна застосувати наближення ефективного середовища для матричної або статистичної гетеросистеми [2].

На рис. 6 представлено схематично зміну моделі для опису оптичної поведінки поверхневого композиту «метал-напівпровідник» на поверхні $n\text{-Si}$ на різних стадіях його формування: опроміненого α -частинками та з нанесеною і відпаленою при $T = 280^\circ\text{C}$ впродовж 1 години у вакуумі плівкою золота з масовою товщиною 8 нм. Як і дані АСМ (Рис. 1), оптичні виміри показують, що опромінення високоенергетичними α -частинками, без хімічного травлення, суттєво змінює поверхню монокристала, утворюючи шорсткий шар з товщиною порядку 16 нм і невеликою пористістю (об'ємна частка пор $\sim 18\%$). Крім того, опромінення призводить до того, що кристалічна структура твердої фази пористого шару сильно порушена і оптичні параметри цього шару близькі до параметрів аморфного кремнію. Також оптичне моделювання показує, що форма частинок металу після відпалу близька до сплюснутих еліпсоїдів обертання (фактор деполаризації $L = 0.21$).

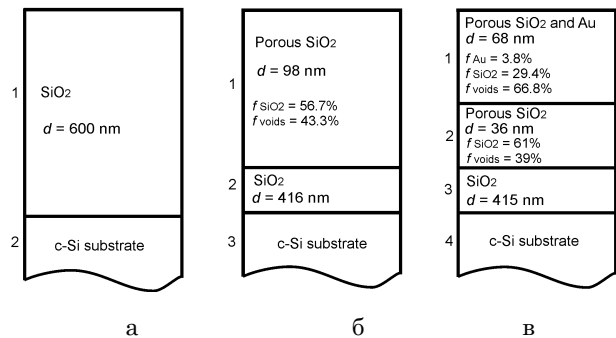


Рис. 7 – Оптичні моделі структури SiO_2/Si (а), $por\text{-SiO}_2/\text{Si}$, отриманої опроміненням швидкими йонами ^{131}Xe та хімічним травленням прихованих треків (б) і композиту з включеннями наночастинок золота (в)

На рис. 7 представлено для різних етапів формування оптичні моделі для композиту «метал-діелектрик» на базі структури « $por\text{-SiO}_2\text{-Si}$ », отриманої опроміненням швидкими йонами ^{131}Xe та хімічним травленням прихованих треків. Результати оптичних вимірювань корелюють з даними АСМ та СЕМ в тому, що під час хімічного травлення прихованих треків бомбардованої йонами ^{131}Xe плівки SiO_2 вона частково стравлюється, а пори в ній витравлюються на глибину порядку 100 нм вглиб шару SiO_2 , причому пористість (об'ємна частка пор) складає $\sim 50\%$ (рис. 7б). Крім того, пори зменшуються в діаметрі вглиб шару SiO_2 . Після впровадження наночастинок золота із-за нерівномірного їх розподілу система ускладнюється. Наночастинки золота проникають вглиб пористого шару більш як наполовину, але не повністю. Тому для узгодження оптичних спектрів необхідно розбивати пористий шар SiO_2 на дві частини – з та без включень наночастинок золота. На відміну від першого типу композиту, наночастинки металу при однаковій початковій масовій товщині плівки тут розподілені у шарі більшої товщини, тому об'ємна частка їх менша.

Моделювання еліпсометричних залежностей дає аналогічні результати.

4. ВИСНОВКИ

Таким чином, в роботі продемонстровано можливість керування оптичними властивостями в околі збудження плазмонного резонансу тонкоплівкових гетеросистем з різномасштабними неоднорідностями поверхні.

Застосовані в роботі методи створення пористих поверхневих шарів та пористих плівок дали змогу отримати матриці для створення поверхневих композитів різної товщини та морфології. Так, опромінення поверхні монокристалічного кремнію високоенергетичними йонами (α -частинки) призвело до модифікації поверхні (збільшення пористості) та зміни оптичних параметрів матеріалу підкладки. Опромінення швидкими важкими йонами ^{131}Xe тонких плівок SiO_2 на кремнії з подальшим хімічним витравлюванням треків дає змогу отримати прозору та одночасно пористу матрицю, придатну для збудження в ній інтерференційних мод.

Отримані матриці впливають на зміну морфології осажденної на структури тонкої плівки плазмон-активного металу, знижуючи при віддалі порогову

температуру розпаду плівки на окремі наночастинки, їх середній розмір та форму.

Використовуючи результати спектроскопії відбивання та спектральної еліпсометрії було побудовано адекватні оптичні моделі досліджуваних структур, які узгоджуються з даними структурних досліджень методами АСМ та СЕМ, визначено об'ємний вміст f компонентів композиту і товщину d шарів в рамках ефективного середовища в наближенні Бруггемана.

Запропонований метод дозволяє в широких межах керовано змінювати оптичні параметри гібридних композитів «метал-діелектрик (напівпровідник)», які мають перспективу застосування у фотонних пристроях зі специфічним функціональними властивостями, зумовлені збудженням поверхневих плазмонів.

ПОДЯКА

Робота виконана за підтримки програми NATO SPS (грант NUKR.SFPP984617 "Nanostructured metal-semiconductor thin films for efficient solar cells").

Оптические свойства поверхностных металл-диэлектрических композитов на основе Si и SiO₂

О.С. Кондратенко¹, В.Р. Романиук¹, Н.Л. Дмитрук¹, М.Б. Пинковская²

¹ *Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкаре́ва НАН Украины, проспект Науки 41, 03680 Киев, Украина*

² *Институт ядерных исследований НАН Украины, проспект Науки 47, 03680 Киев, Украина*

В работе исследованы оптические свойства поверхностных композитов «металл-диэлектрик (полупроводник)», полученных осаждением плазмон-активных наночастиц золота на модифицированной шероховатой поверхности кремния или в пористом слое SiO₂ на поверхности Si. Микроскопические исследования выявили особенности топологии распределения наночастиц Au в зависимости от типа поверхности и параметров термоотжига. Методами спектроскопии отражения и спектральной эллипсометрии обнаружены возбуждения поверхностных плазмонов и показана возможность управляемо изменять оптические параметры композитов при внедрении/нанесении наночастиц Au в пористую матрицу и дополнительных термоотжигив. Проведен анализ оптических и структурных параметров композитов в рамках теории эффективной среды Бруггемана и построены оптические модели таких гетероструктур.

Ключевые слова: Поверхностный композит, Пористая матрица, Наночастицы, Поверхностные плазмоны, Оптические свойства.

Optical Properties of Surface Metal-Dielectric Composites Based on Si and SiO₂

O.S. Kondratenko¹, V.R. Romanyuk¹, N.L. Dmitruk¹, M.B. Pinkovska²

¹ *Institute for Physics of Semiconductors NAS of Ukraine, 41, prospect Nauky, 03680 Kyiv, Ukraine*

² *Institute for Nuclear Research NAS of Ukraine, 47, prospect Nauky, 03680 Kyiv, Ukraine*

The optical properties of surface «metal-insulator (semiconductor)» composites fabricated by deposition of plasmon-active gold nanoparticles onto a modified rough surface of silicon or into a porous SiO₂ layer on the Si surface are investigated. Microscopic studies detected features of the topology of the distribution of Au nanoparticles depending on the type of surface and the parameters of thermal annealing. Excitations of surface plasmons are found and the possibility of controllable changing the optical parameters of composites during the deposition of Au nanoparticles into a porous matrix and additional thermal annealing by the methods of reflection spectroscopy and spectroscopic ellipsometry are shown. The analyses of optical and structural parameters of composites in the framework of the Bruggeman effective medium approximation as well as optical models of such heterostructures are considered.

Keywords: Surface composite, Porous matrix, Nanoparticles, Surface plasmons, Optical properties.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. S.A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (New York: Springer: 2007).
2. N.L. Dmitruk, A.V. Goncharenko, E.F. Venger, *Optics of small particles and composite media* (Kyiv: Naukova Dumka: 2009).
3. R. Angelucci, A. Poggi, L. Dori, G.C. Cardinali, A. Parisini, A. Tagliani, M. Mariasaldi, F. Cavani, *Sens. Actuat.* **74**, 95 (1999).
4. S.P. Scheeler, S. Ullrich, S. Kudara, C. Pacholski, *Nanosc. Res. Lett.* **7**, 450 (2012).
5. І.Б. Оленич, *Ж. нано-електр. фіз.* **6**, 04022 (2014).
6. Г.Е. Котковский, Ю.А. Кузицин, И.Л. Мартынов, И.Р. Набиев, А.А. Чистяков, *Ядерная физика и инжиниринг* **4**, 174 (2013).
7. Т.І. Горбанюк, А.А. Євтух, В.Г. Литовченко, В.С. Солнцев, Є.М. Пахлов, *ФХТТ* **7**, 60 (2006).
8. И.Д. Войтович, В.М. Корсунский, *Сенсоры на основе плазмонного резонанса: принципы, технологии, применения* (Киев: Сталь: 2011).
9. М.Л. Дмитрук, О.С. Кондратенко, М.Б. Пінковська, В.І. Хіврич, Л.О. Власукова, П.В. Кучинський, *Укр. Фіз. Журн.* **55**, No 7, 808 (2010).
10. S.A. Durrani, R.K. Bull, *Solid State Nuclear Track Detection: Principles, Methods and Applications* (New York: Pergamon: 1987).
11. В.Ф. Реутов, С.Н. Дмитриев, *Рос. Хим. Ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева)*, **XLVI**, No 5, 74 (2002).
12. А.К. Федотов, Е.А. Стрельцов, С.Е. Демьянов, Д. Финк, А.В. Петров, С.И. Тютюнников, *Вторая Всероссийская конференция по наноматериалам: «НАНО 2007»* 84 (Новосибирск: 2007).
13. V.R. Romanyuk, O.S. Kondratenko, S.V. Kondratenko, A.V. Kotko, N.L. Dmitruk, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **56**, 10302 (2011).
14. *Handbook of Optical Constants of Solids* (Ed. E.D. Palik). (Orlando (FL): Academic Press: 1998).
15. В.В. Овчинников, *УФН.* **178**, No 9, 991 (2008).
16. П.А. Селищев, *Самоорганизация в радиационной физике* (Киев: Аспект-Поліграф: 2004).
17. M.L. David, M.F. Beaufort, J.F. Barbot, *J. Appl. Phys.* **93**, 1438 (2003).