

УДК 535.399

И.А. Гирка, В.Т. Грицына, Ю.Г. Казаринов, И.Н. Мисюра

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков, пл. Свободы, 4

e-mail: logic0905@gmail.com

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ ДИЭЛЕКТРИКА

В работе предложен новый метод определения состава, степени окисления, шероховатости и толщины наноразмерных металлических пленок, нанесенных на диэлектрическую подложку. Метод основан на обработке экспериментальных спектров оптического пропускания и отражения, применении теории эффективной среды Бруггемана и формул Френеля. В приповерхностном слое пленки содержится медь и ее оксид ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), а под этим слоем – неокисленная медь. Результаты согласуются с данными, полученными методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

**Ключевые слова:** нанопленка, медь, спектры оптического пропускания и отражения, теория Бруггемана,  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

### Введение

Наноразмерные металлические пленки, нанесенные на поверхность диэлектриков, интересны как с академической точки зрения, так и с точки зрения практических применений: оптических, электронных и др. Свойства наноразмерных пленок существенно отличаются от свойств массивных образцов. Зависимости их физико-химических свойств от характерных размеров (толщины пленок, размера нанокристаллов) исследовались для меди [1], золота [2], оксидов меди [3, 4]. Исследования также проводились и для нанокерамик на основе оксидов меди [5]. Специфические физические свойства наноразмерных пленок используют для модификации поверхностных свойств объектов [6-8]. Важным аспектом является термодинамическая стабильность металлических пленок при различных условиях и закономерности эволюции свойств пленки со временем. Так, под воздействием атмосферного воздуха и других сред, металл пленки может образовывать различные оксиды, нитриды и прочие химические соединения. Это, в свою очередь, приводит к существенному изменению физических свойств пленки.

Изменение химического состава медных пленок со временем при различных условиях (температура, состав атмосферы) исследовалось в [9-12]. Химический состав пленок определялся по спектрам оптического поглощения [9, 11], эллипсометрическим измерениям [10], а также по рентгеновским фотоэлектронным спектрам [11, 12].

В данной работе исследовался состав медных пленок различной толщины (от 3 до 70 нм), напыленных на подложку из магний-алюминиевой шпинели, по спектрам оптического пропускания и отражения. По спектрам отражения и пропускания определялась степень окисления, уточнялась толщина пленок, а также находилась шероховатость пленки (средне-квадратичные размеры неровностей).

### Теоретическая модель

Для анализа свойств композитного материала исследуемой пленки в данной работе использована теория эффективной среды Бруггемана. Эта теория связывает оптические постоянные составляющих веществ с эффективными оптическими постоянными материала в целом в зависимости от концентрации каждой из составляющих:

$$\sum_i x_i \frac{\tilde{n}_i - n_{eff}}{\tilde{n}_i - 2n_{eff}} = 0, \quad (1)$$

где  $x_i$  – молекулярная доля  $i$ -го вещества,  
 $\tilde{n}_i$  – комплексный коэффициент рефракции ( $\tilde{n}_i = n_i + ik_i$ )  $i$ -того вещества,

$\tilde{n}_{eff}$  – эффективный комплексный коэффициент рефракции материала пленки.

Эффективный комплексный коэффициент рефракции материала пленки находится из условия (1).

Теоретически спектры поглощения и отражения находились при помощи формул Френеля [13]:

$$R_{calc} = \frac{\rho_1^2 \exp(2kx) + \rho_2^2 \exp(-2kx) - 2\rho_1\rho_2 \cos(\phi_1 - \phi_2 + 2kx)}{\exp(2kx) + \rho_1^2\rho_2^2 \exp(-2kx) - 2\rho_1\rho_2 \cos(\phi_1 + \phi_2 + 2kx)}, \quad (2)$$

$$T_{calc} = \frac{n_s \tau_1^2 \tau_2^2}{\exp(2kx) + \rho_1^2\rho_2^2 \exp(-2kx) - 2\rho_1\rho_2 \cos(\phi_1 + \phi_2 + 2kx)}, \quad (3)$$

где  $\rho_1^2 = \frac{(1-n)^2 + k^2}{(1+n)^2 + k^2}$ ,  $\rho_2^2 = \frac{(n_s - n)^2 + k^2}{(n_s + n)^2 + k^2}$ ,  $\tau_1^2 = \frac{4}{(1+n)^2 + k^2}$ ,  $\tau_2^2 = \frac{4(n^2 + k^2)}{(n_s + n)^2 + k^2}$ ,

$$\text{tg } \phi_1 = \frac{2k}{n^2 + k^2 - 1}, \quad \text{tg } \phi_2 = \frac{2n_s k}{n^2 + k^2 - n_s^2},$$

$x = 4\pi h / \lambda$ , а  $\rho_1^2$ ,  $\rho_2^2$ ,  $\tau_1^2$ ,  $\tau_2^2$ ,  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  – коэффициенты отражения, коэффициенты пропускания и сдвиг фаз отраженных волн на границе воздух-пленка и пленка-подложка соответственно,  $\lambda$  – длина волны,  $h$  – толщина пленки,  $n$  и  $k$  – коэффициент рефракции и экстинкции материала пленки соответственно,  $n_s$  – коэффициент рефракции подложки.

Влияние шероховатости поверхности пленок проявляется в уменьшении коэффициента отражения ( $R$ ), которое описывается фактором Дебая-Уоллера:

$$R = R_0 \exp(2\pi\sigma/\lambda)^2,$$

где  $R_0$  – коэффициент отражения струк-

туры при абсолютно гладких границах слоев,  $fH$  – эффективная высота шероховатости слоя.

Для нахождения состава пленки по оптическим спектрам  $T(\lambda)$ ,  $R(\lambda)$  была разработана программа, работающая по следующему алгоритму. В программе варьируются относительные доли металла и оксида ( $x_i$ ), толщина пленки ( $h$ ) вблизи от экспериментально измеренной, и шероховатость пленки. Для каждого набора параметров генерируется спектры отражения  $R_{calc} = R(x_i, h, \sigma, \lambda)$  и пропускания  $T_{calc} = T(x_i, h, \sigma, \lambda)$ .

Суммарное среднеквадратичное отклонение расчетных оптических спектров  $T$  и  $R$  от экспериментальных для нескольких длин волн ( $\lambda_j$ ) записывается в следующем виде:

$$f(x_i, h, \sigma) = \sum_j (T_{meash}(\lambda_j) - T_{calc}(x_i, h, \sigma, \lambda_j))^2 + (R_{meash}(\lambda_j) - R_{calc}(x_i, h, \sigma, \lambda_j))^2, \quad (4)$$

где  $T_{meash}(\lambda_j)$  и  $R_{meash}(\lambda_j)$  – измеренные спектры пропускания и отражения, соответственно. Набор параметров, для которых выражение (4) принимает минимальное значение, считается реальным.

## Методика эксперимента

Пленки меди напылялись методом термического испарения в безмасляном вакууме,  $10^{-8}$  Торр. Напыления проводились на полированные подложки из магний-алюминиевой шпинели толщиной 0.5 мм. Контроль толщины пленок производился при помощи кварцевого измерителя толщины (КИТ-1) с точностью 10%. Пленки толщиной 10, 30, и 60 нм напылялись одновременно. Контролировалась толщина наиболее толстой пленки, толщина остальных находилась из квадратичного закона зависимости потока атомов от расстояния между подложкой и точечным испарителем. В ходе дальнейших исследований толщина пленок была уточнена при помощи методики, представляемой в работе.

Спектрометрические измерения проводились на двулучевом спектрометре JUSCO V-570 со спектральным диапазоном 190÷2500 нм. Измерение спектров пропускания проводились относительно воздуха, а спектров отражения – относительно алюминиевого зеркала.

Исследования образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводились с использованием  $K_{\alpha}$ -линии излучения алюминия (1486.6 эВ). Для послойного анализа состава пленок использовали метод распыления ионами аргона с энергией 1,4 кэВ.

## Результаты и обсуждения

На рис. 1а и 1б представлены экспериментальные спектры пропускания и отражения для пленок меди толщиной 3, 6, 10, 30 и 60 нм соответственно. На спектрах видны характерные для неокисленной меди особенности вблизи длины волны 570 нм. По зависимости его интенсивности от толщины можно сделать вывод об уменьшении доли металлической меди при уменьшении толщины пленки (вплоть до полного исчезновения пика при толщине менее 10 нм) [9]. Уменьшение

коэффициента отражения с уменьшением длины волны связано как с изменением оптических констант, так и с увеличением относительной величины шероховатости.

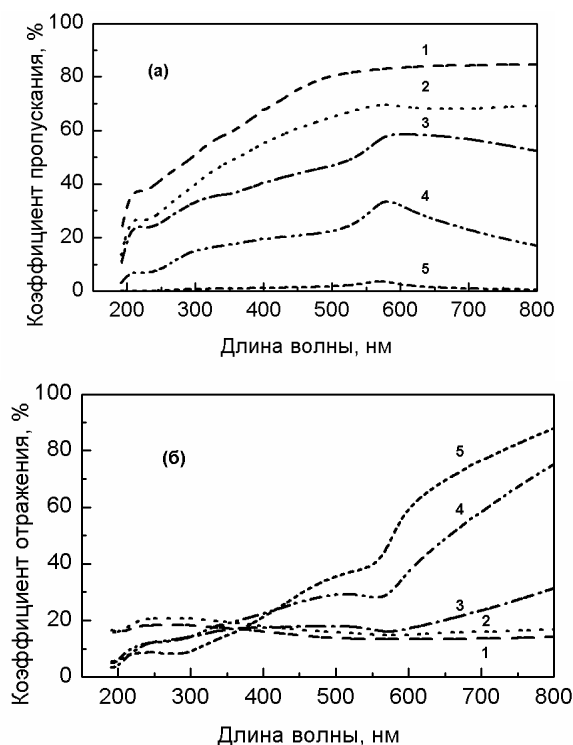


Рис. 1. Спектры оптического пропускания (а) и отражения (б) медных пленок на поверхности магний-алюминиевой шпинели различной толщины: 1-3, 2-6, 3-10, 4-30, 5-60 нм.

На основе этих спектров были произведены расчеты по изложенной выше методике. Для обработки был выбран спектральный диапазон 300÷450 нм. Нижняя граница обусловлена резким увеличением поглощения подложки и рассеянием света на неровностях в ультрафиолетовом диапазоне. Верхняя граница была выбрана из соображений отсутствия особенностей на спектре. Особенности в спектрах (поверхностный плазмонный резонанс и другие эффекты) не рассматривались как источник данных, поскольку их наличие в выбранном диапазоне спектра увеличивает погрешность метода.

Результаты обработки измеренных спектров представлены в табл. 1. Пленка толщиной 3 нм практически полностью окислена, а с увеличением толщины пленок доля меди растет. Этот вывод подтверждается появлением на оптических

спектрах особливості вблизи довжини волни 570 нм. Пік в спектрі пропускання і провал в спектрі отраження (вблизи

довжини волни 570 нм) характерні для металічної міді [9].

Таблиця 1

**Результат численної обробки спектрів оптичного поглинання і отраження**

Толщина, нм	C (Cu), %	C (Cu <sub>2</sub> O), %	Ефективна шерохватість, нм
3	1,5	98,5	-
6,25	15,5	84,5	-
11,25	62	38	16
33,75	89	11	35
67,5	94	6	27

Крім того, якщо розглянути результати для плінок 10÷60 нм, і передположити, що плінка товщиною 30 нм представляє собою шар в 10 нм і чисту мідь товщиною 20 нм, а плінка 60 нм – на 50 нм чистої міді, то ми бачимо, що відносна частка оксиду міді (Cu<sub>2</sub>O), розрахованого за такою методикою, практично збігається з виміряною. Отже можна зробити висновок про структуру плінок товщиною більше 10 нм. Фактично її можна розглядати, як тонкий (10 нм) приповерхневий шар, що містить мідь і її оксид, а також шар з чистої міді відповідної товщини. Висновок про структуру і склад плінки і ступінь окислення міді (утворення оксиду міді I) було підтверджено при дослідженні плінок методом РФЭС з шаровим аналізом. Крім того, слабе поглинання тонких плінок в довгохвильовій області також свідчить про утворення Cu<sub>2</sub>O, а не CuO, що підтверджується результатами досліджень в роботах [9, 10]. В [10] відзначається, що при окисленні в атмосфері повітря для ефективного утворення CuO необхідна температура вище 500°C. В ході досліджень плінок товщиною 10 і 30 нм було встановлено, що приповерхневий шар мідної плінки повністю окислений, але з глибиною плінки частка міді зростає, аж до чистої міді на глибині приблизно 10 нм. Приведені в табл. 1 значення

шерохватості для деяких плінок перевищують представлену товщину. Це пов'язано з тим, що плінки є не рівними, і величина нерівностей може перевищувати середню товщину плінки. Аналізуючи значення шерохватості для плінок товщиною 10÷60 нм можна зробити висновок, що плінки товщиною 10 і 30 нм є островковими, а 60 нм – рівною.

**Висновки**

В даній роботі запропоновано і застосовано новий метод визначення реального складу нанорозмірних плінок. Для мідних плінок товщиною 3, 6, 10, 30 і 60 нм були визначені склад, шерохватість і уточнена їх товщина. На основі отриманих даних запропоновано структуру плінок. Так, плінки різної товщини можна представити в вигляді тонкого приповерхневого шару, що складається з міді і її оксиду і підшару з чистої міді. Якісні і кількісні результати були підтверджені за допомогою методу РФЭС. Таким чином, використання запропонованого методу дає можливість визначати ступінь і глибину окислення металічних плінок на основі оптичних спектрів пропускання і отраження, не руйнуючи плінку.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ**

1. Du H., Lee S.W., Gong J., Mat. Let. 58, 1117 (2004).
2. Dalacu D., Martinu L., J. Opt. Soc. USA, 85 (2001).

3. Rehman S.S., Mutaz A., Hasanain S.K., J. Nanopart. Res. DOI 10.1007/s11051-010-0143-8 (2010).
4. Гижевский Б.А., Сухоруков Ю.П., Москвин А.С. и др., ЖЭТФ 129, 336 (2006).
5. Бардаханов С.П., Лысенко В.И., Номоев А.В. и др., Вопросы материаловедения 3 (63), 82 (2010).
6. Michizono S., Saitoa Y., Yamanob Y., Applied Surface Science 235, 227 (2004).
7. Fuentes G.G., Rodríguez R.J., García M. et al., Applied Surface Science 253, 7627 (2007).
8. Nyaiesh A.R., Garwin E.L., King F.K., Kirby R.E., J. Vac. Sci. Technol. A:
9. Vacuum, Surfaces and Films 4, 2356 (1986).
10. Борисова Ю.В., Суровой Э.П., Титов И.В., Известия ТПУ 1 (309), 86 (2006).
11. Hu Y.Z., Sharangpani R., Tay S.-P., J. Vac. Sci. Technol. A: Vacuum, Surfaces, and Films 18, 2527 (2000).
12. Boucher R., J. Phys. Chem. Solids 66, 906 (2005).
13. Гуревич С.А., Зарайская Т.А., Конников С.Г., ФТТ 39, 1189 (1997).
14. Борн М., Вольф Э. Основы оптики (Наука, М., 1965).

Стаття надійшла до редакції 30.05.2011

I.O. Girka, V.T. Gritsyna, Y. Kazarinov, I.M. Misiura

V.N. Karazin Kharkiv National University, 61022, Kharkiv, Svoboda Sq., 4

## OPTICAL PROPERTIES OF NANOSIZED METAL FILMS ON THE SURFACE OF DIELECTRICS

The new method for the determination of the composition, oxidation degree, roughness and thickness of nanosized metal films on the dielectric substrate is proposed. Method is based on the treatment of experimental transmittance and reflectance optical spectra of nanofilms on substrate and theory of effective medium by Bruggeman and Fresnel formulae. The near-surface layer of films consists of copper and copper oxide ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), and underneath – metal copper. Qualitatively these results are consistent with data obtained with X-ray photoelectron spectroscopy method.

**Key words:** nanofilm, copper, transmittance and reflectance optical spectra, Bruggeman theory,  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

I.O. Гірка, В.Т. Грицина, Ю.Г. Казарінов, І.М. Мисюра

Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна, 61022, Харків, пл. Свободи, 4

## ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОРОЗМІРНИХ МЕТАЛЕВИХ ПЛІВОК НА ПОВЕРХНІ ДІЕЛЕКТРИКА

У роботі запропонований новий метод визначення складу, ступеня окислювання, шорсткості та товщини нанорозмірних металевих плівок, нанесених на діелектричну підкладку. Метод базується на обробці експериментальних спектрів оптичного пропускання та відбиття, а також теорії ефективного середовища. Якісно ці результати узгоджуються з даними, що отримані методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії.

**Ключові слова:** наноплівка, мідь, спектри оптичного пропускання і відбивання, теорія Бруггемана,  $\text{Cu}_2\text{O}$ .