

**Ю.В. Ушенин, Р.В. Христосенко,  
А.В. Самойлов, Ю.С. Громовой,  
Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов,  
С.А. Кравченко, Б.А. Снопко**

## **ПЛАНАРНЫЕ ВОЛНОВОДНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТЫХ ПЛЕНОК ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В УСЛОВИЯХ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА**

Рассмотрены сенсорные плазмон-поляритонные наноструктуры на основе пленок пористого оксида алюминия ( $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ ), нанесенные методом импульсного лазерного осаждения на поверхность золота. В измеренной в геометрии Кречмана угловой зависимости интенсивности полного внутреннего отражения  $R(\theta)$  наблюдали минимумы, связанные как с поверхностной плазмон-поляритонной волной, так и с волноводными модами в планарном диэлектрическом волноводе. Установлена взаимосвязь между условиями нанесения пленок  $\text{por-Al}_2\text{O}_3$  и типом распространяющихся волн. Определены оптические параметры и толщины пленок с использованием оптической модели системы на основании уравнений Френеля. Полученные структуры с пленками нанопористого оксида алюминия могут быть использованы для разработки высокочувствительных сенсоров газов с большой эффективной поверхностью раздела фаз.

**Ключевые слова:** импульсное лазерное осаждение, пористый оксид алюминия, плазмон-поляритонный резонанс (ППР), газовый сенсор.

### **ВВЕДЕНИЕ**

В последние десятилетия существенных успехов достигло развитие оптических био- и химических сенсоров, а также их применение в таких областях как биотехнология, защита окружающей среды, медицинская диагностика, фармацевтика, пищевая промышленность, охраняемые системы и др. Среди различных оптических методов значительное место занимают оптоэлектронные преобразователи, такие как системы с возбуждением поверхностных плазмон-поляритонных состояний на границе металл—диэлектрик и волноводная спектроскопия на основе распространяющихся мод оптических волноводов [1, 2]. В обоих типах сенсоров введение аналита с отличающимися от окружающей среды оптическими параметрами, приводит к изменению распространения поверхностных возбуждений. Наименьшее детектирование, а в ряде случаев и чувствительность, тем выше, чем больше поверхность чувствительного элемента. Этим обусловлен интерес к использованию пористых диэлектриков. Преимущества применения пористого диэлектрика связаны и с возможностями управления пористостью, т.е. показателем преломления матрицы при формировании многослойных волноводов. Lau с сотрудниками [3] предложили сенсор волноводного типа на основе пленки золота, покрытой пористым оксидом алюминия ( $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ ), полученным анодизацией. Далее в исследованиях использовались нанопористые слои  $\text{TiO}_2$ , полимерные пленки с цилиндрическими макродоменами и др. В [4] теоретически и экспериментально установлено, что введение адсорбата в сформированный анодизацией  $\text{por-Al}_2\text{O}_3$  на слое алюминия существенно увеличивает чувствительность сенсора, принцип

действия которого основан на явлении плазмон-поляритонного резонанса (ППР). Было показано, что увеличение информативного сигнала связано с увеличением поверхности адсорбции. К сожалению, при анодизационном способе формирования  $\text{por-Al}_2\text{O}_3$  нарушается адгезия традиционных пленок золота, что не позволяет их использовать в этих сенсорных структурах [4]. Насколько нам известно, помимо анодного оксида алюминия, тонкие пленки  $\text{por-Al}_2\text{O}_3$  не были получены и использованы в волноводных планарных сенсорах.

Среди различных способов формирования тонких пленок, в том числе и оксида алюминия, некоторыми преимуществами обладает метод импульсного лазерного осаждения (ИЛО). Однако в литературных источниках нет сведений о получении пористых пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  методом ИЛО. В работах [5, 6], посвященных разработке оптоэлектронных сенсорных структур методом ИЛО, получены нанокompозитные пленки оксида кремния и алюминия.

Цель данной работы — получить методом ИЛО пленки нанопористого оксида алюминия на пленках золота и исследовать полученные структуры при возбуждении неоднородных волн в условиях полного внутреннего отражения.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В методе ИЛО осаждение обычно выполняют из прямого высокоэнергетического потока частиц эрозионного факела на подложку, расположенную на расстоянии по нормали к мишени. Как правило, растут сильно шероховатые пленки низкой пористости (в несколько процентов). При осаждении из обратного низкоэнергетического потока частиц на подложку, расположенную в плоскости мишени, формируются значительно более гладкие пленки высокой пористости (в десятки процентов) с профилем в виде клина по толщине. При увеличении расстояния от оси эрозионного факела изменяются размеры зерен и пор [6—8].

Пленки  $\text{por-Al}_2\text{O}_3$  были получены методом импульсного лазерного осаждения из обратного потока наночастиц низкой энергии на подложку, расположенную в плоскости мишени. Использовали мишень в виде бруска алюминия; подложки были стеклянные, а также кремниевые с нанесенной пленкой золота. Пленки золота (толщиной 50 нм) нанесены термическим испарением в вакууме на адгезионный подслои хрома толщиной 1—2 нм. Луч лазера  $\text{YAG:Nd}^{3+}$ , работающего в режиме модулированной добротности (длина волны 1,06 мкм, энергия в импульсе 0,2 Дж, длительность импульса 8 нс, частота 25 Гц), сканировал мишень в вакуумной камере в атмосферах аргона или кислорода с давлением 6—15 Па. Плотность энергии облучения составляла 5—20 Дж/см<sup>2</sup>, время осаждения — 6—120 мин.

По данным рентгенофазного анализа, пленки содержат аморфную фазу оксида алюминия. Методом сканирующей атомно-силовой микроскопии в режиме периодического контакта было показано, что при плотности энергии облучения 20 Дж/см<sup>2</sup> и давлении аргона 13,5 Па профиль толщины пленки имел форму клина размерами 200—30 нм на длине 20 мм при осаждении в течение 6 мин (образцы типа I — «тонкие») и размерами 500—200 нм на такой же длине, но при осаждении в течение 24 мин (образцы типа II — «толстые»). Образцы толщиной до 1,2 мкм получены за время 120 мин.

На спектрометре ПЛАЗМОН-6 [9] в геометрии Кречмана, разработанном в Институте физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины, измеряли угловые зависимости интенсивности внутреннего

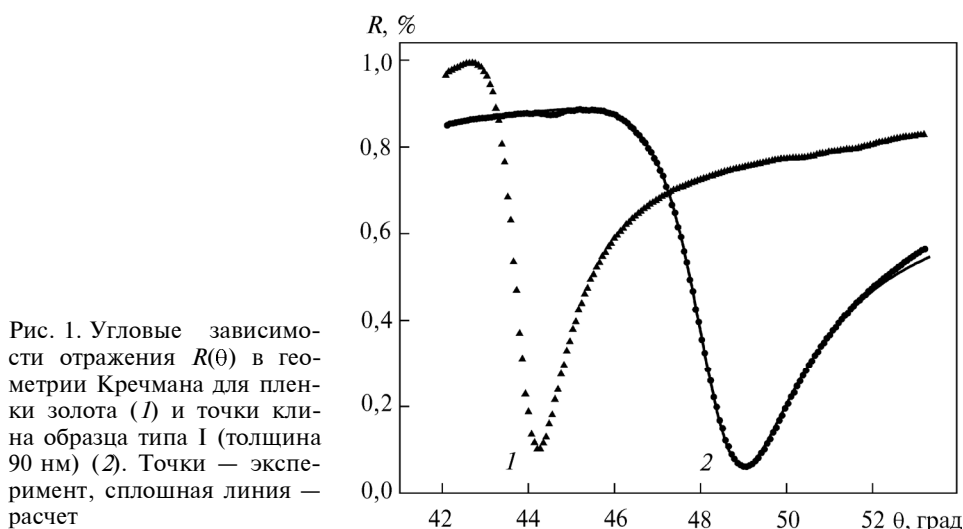
отражения  $R(\theta)$ . Использовали стеклянные подложки (марка Ф1) с показателем преломления  $n = 1,61$  и стеклянную призму с  $n = 1,515$ . Оптический контакт с призмой осуществляли с помощью иммерсионной жидкости с таким же показателем преломления. Длина волны луча лазера  $\lambda = 650$  нм. Для определения оптических параметров пленок посредством аппроксимации экспериментальной кривой отражения  $R(\theta)$  оптической моделью структуры использовали программную среду WinSpall 3.02 [10].

Возбуждения поверхностной плазмон-поляритонной волны ( $m = 0$ ) и волноводных мод ( $m = 1, 2, 3$ ) наблюдали как минимумы на кривой  $R(\theta)$ . Углы, при которых наблюдаются эти моды, определяются диэлектрическими функциями и толщинами слоев  $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ . Значение показателя преломления  $n$  пленки золота определяли до нанесения пленки  $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ , измеряя кривую ППР.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для пленки золота наблюдали типичную кривую ППР с минимумом, описываемым его угловым положением  $\theta_{\min}$ , интенсивностью отражения  $R_{\min}$  и полушириной полосы  $\Delta\theta_{1/2}$  (рис. 1, кривая 1). В рамках оптической модели с плоскопараллельными границами численная аппроксимация экспериментальной кривой позволила получить такие значения для пленки золота: показатель преломления  $n = 0,3348$ , коэффициент экстинкции  $k = 3,5245$ , толщина  $\approx 50$  нм.

Для образцов типа I минимум на кривой  $R(\theta)$  определяется ППР неоднородной волны на границе золото— $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ . На рис. 1, кривая 2 приведены экспериментальная и расчетная кривые  $R(\theta)$  для точки клина толщиной 90 нм образца типа I. При расчете оптических параметров и толщины пленок  $\text{por-Al}_2\text{O}_3$  использовали оптические параметры пленки золота, определенные выше. Для рис. 1, кривая 2 получены следующие параметры: эффективное значение показателя преломления  $n_{ef} = 1,15$ , коэффициент экстинкции  $k = 0$ , толщина  $d = 94$  нм. Отметим, что определенная оптическим методом толщина данной точки клина соответствует таковой, полученной методом атомно-силовой микроскопии в режиме периодического контакта после механического скрайбирования. Значение  $k \approx 0$  определено в работе [6], в которой не наблюдали минимум на угловой зависимости  $R(\theta)$  для пленки  $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ , нанесенной на



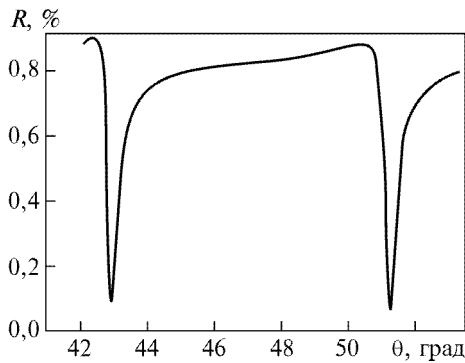


Рис. 2. Расчетные зависимости  $R(\theta)$  с двумя волноводными модами для пленки рог- $\text{Al}_2\text{O}_3$  с  $n = 1,3$ ,  $k = 0$  и  $d = 1144$  нм

стеклянную подложку. Имело место полное внутреннее отражение света без проявления его нарушения.

Полученное значение  $n_{ef}$  — это параметр нанокompозитной структуры, содержащей, наряду с наночастицами оксида алюминия, поры, заполненные воздухом. Тре-

бует объяснения малое значение  $n_{ef}$  даже для нанокompозитной структуры. Для кривой  $R(\theta)$  этого образца в точке клина с толщиной 35 нм  $n_{ef} = 1,3$  при  $k = 0$ . Для всех «тонких» образцов типа I при  $k = 0$  значение  $n_{ef}$  уменьшалось в точках с большей толщиной (35–60 нм), и в диапазоне толщин 60–150 нм составляло 1,15–1,18. Это свидетельствует, с одной стороны, о значительной пористости в десятки процентов, а с другой — о том, что значение  $n$  для наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  меньше, чем для монокристаллической структуры ( $n = 1,765$  при 632 нм) и аморфной пленки ( $n = 1,65$ ). Отметим, что для нанокompозитной структуры рог- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученной анодизацией,  $n_{ef} = 1,61$ . Такие пленки рог- $\text{Al}_2\text{O}_3$  принадлежат к нанопористым структурам с большой внутренней поверхностью. Отношение поверхность/объем обычно обратно пропорционально диаметру нанозерен (нанопор). На участках пленки с меньшими размерами нанозерен это отношение больше. Вероятность образования вакансий на поверхности всегда выше, чем в объеме. С увеличением внутренней поверхности возрастает степень отклонения от стехиометрии в наночастицах. Поэтому значение  $n$  наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  меньше на участках с меньшими размерами зерен.

Очевидно, что полученные значения  $n_{ef}$  обуславливаются особенностями структуры пленок в точках, полученных вблизи оси факела при формировании из более крупных наночастиц и вдали от оси при осаждении из более мелких наночастиц, а также временем нанесения пленки. Как будет показано ниже, эти закономерности для «толстых» образцов типа II такие же.

Расчет кривых  $R(\theta)$  показывает, что для рассмотренной точки пленки толщиной 34 нм  $n_{ef} = 1,3$ ,  $k = 0$ . С увеличением толщины пористого диэлектрика плазмон-поляритонная мода с  $m = 0$  возбуждается при скользющем угле падения  $\theta > 54^\circ$ , т. е. не будет лежать в измеряемом диапазоне углов. Но при толщине  $d = 354$  нм и при  $\theta = 42^\circ$  появляется первая волноводная мода ( $m = 1$ ). При дальнейшем увеличении толщины за пределы угловых измерений уходит мода  $m = 1$  и появляется вторая —  $m = 2$  при  $d = 747$  нм. При  $d = 1144$  нм видны обе моды  $m = 2$  и  $m = 3$  с минимумами кривых  $R(\theta)$  при  $51,2^\circ$  и  $42,9^\circ$  (рис. 2).

На рис. 3 приведены экспериментальные и рассчитанные зависимости  $R(\theta)$  для четырех точек «толстого» образца типа II. Для этих образцов минимумы на кривых определяются волноводными модами. Результаты расчета сведены в таблицу. Как видим, толщины образцов составляют 250–500 нм, что совпадает со значениями, измеренными независимыми методами. С увеличением толщины показатель преломления  $n_{ef}$  уменьшается от 1,6 до 1,38, т. е. наблюдается такая же закономерность, как и для «тонких» образцов. Но для «толстых» образцов значения  $n_{ef}$  больше, а значения  $k$  составляют 0,003–0,01.

Рассчитанные значения оптических параметров и толщины «толстого» образца типа II

Номер точки	$d$ , нм	$n_{ef}$	$k$
1	246,5	1,61	0,009
2	314,0	1,51	0,003
3	417,0	1,41	0,004
4	497,0	1,38	0,016

Итак, для профиля толщиной 200—500 нм  $n_{ef}$  уменьшается от 1,6 до 1,4, а для профиля — 35—210 нм  $n_{ef}$  уменьшается от 1,3 до 1,15. Если для «тонких» образцов толщина 200 нм сформирована вблизи оси факела, то для «толстых» — вдали от оси. Вместе с тем толщины 35 нм «тонкого» образца и 200 нм «толстого» получены для точек пленки, удаленных от оси факела. Проявляется зависимость значения  $n_{ef}$ , а следовательно, наноконструктивного состава точек пленок как от толщины, так и от того из каких: более мелких или более крупных, наночастиц они формируются. И для «тонких», и для «толстых» образцов доля пор в точках, в которых пленка растет из более крупных наночастиц неправильной формы, выше. С увеличением толщины пленки доля пор уменьшается как при осаждении из мелких, так и из более крупных наночастиц.

Методом кварцевого микровзвешивания было показано, что для трех точек пленки одинаковой площади, толщинами 125, 65 и 35 нм, осажженных соответственно из более крупных и из более мелких наночастиц, частота колебаний снижалась на 1100, 596 и 362 Гц. Следовательно, соотношение плотностей точек пленки таково: 8,88 : 9,17 : 10,34. Таким образом, подтверждена закономерность увеличения пористости для точек пленки, полученных вблизи оси факела.

На рис. 4 для точки «толстого» образца типа II толщиной 1064 нм приведены экспериментальная и расчетная кривые  $R(\theta)$ . Видны три минимума, соответствующие трем волноводным модам. Трудности подгонки кривых объясняются тем, что предполагается применение френелевских формул программы к плоскопараллельным границам раздела. В теории рассматриваются однородные и изотропные среды. В рассматриваемой оптической модели системы не учитывается шероховатость, неоднородность и анизотропия.

Так как размеры пор и расстояния между ними значительно меньше длины распространения плазмон-поляритонного возбуждения и волноводных мод вдоль поверхности металла, диэлектрическая функция нано-

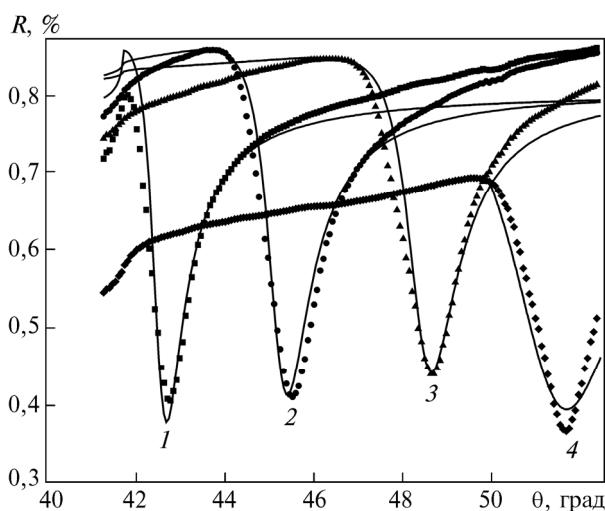


Рис. 3. Зависимость  $R(\theta)$  для четырех точек «толстого» образца типа II. Точки — эксперимент, сплошная линия — расчет

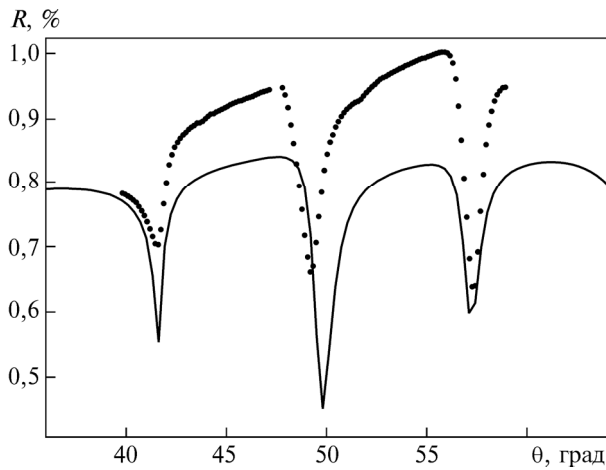


Рис. 4. Зависимость  $R(\theta)$  с тремя волноводными модами для точки клина ( $d \approx 1064$  нм) образца типа II. Точки — эксперимент, сплошная линия — расчет

композитной пленки пористого алюминия может быть адекватно описана в рамках макроскопического подхода с использованием эффективной среды. Так, в соответствии с моделью Максвелла—Гарнетта эффективный показатель преломления  $n_e$  можно представить в виде

$$\frac{n_e^2 - n_p^2}{n_e^2 + 2n_p^2} = q \frac{n_p^2 - n_m^2}{n_p^2 + 2n_m^2}, \quad (1)$$

где  $n_p$ ,  $n_m$  — показатели преломления наночастицы и среды;  $q$  — относительный объем, занимаемый наночастицами. Если среда — воздух ( $n_m = 1$ ), то выражение принимает вид

$$\frac{n_e^2 - 1}{n_e^2 + 2} = q \frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2}. \quad (2)$$

Так как  $n_e$  пленок находится в диапазоне значений 1,15—1,13 и 1,6—1,38, то в рассматриваемом приближении доля наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  изменится в диапазоне от 0,5—0,26 и 0,9—0,6.

Эксперименты по исследованию влияния газов на параметры полученных наноструктур с пленками  $\text{por-Al}_2\text{O}_3$  проводили на приборе ПЛАЗМОН-6 в режиме Multiple mode, который позволяет изменять угол падения света в воздухе в пределах  $19^\circ$  ( $10^\circ$  в стекле) в течение 8 с. Смена газовой среды производилась микронасосом, кинетика сдвига минимума кривой ППР записывалась с помощью специально разработанной компьютерной программы.

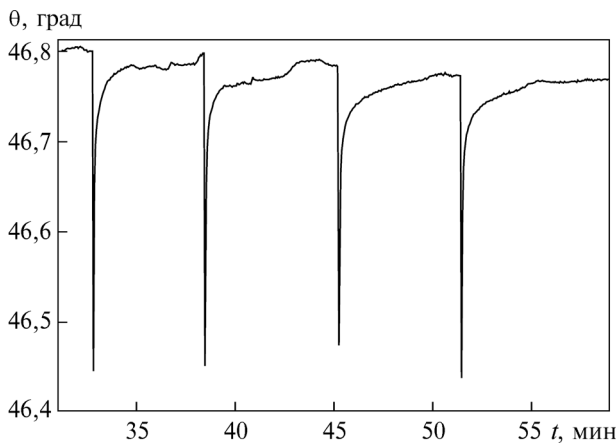


Рис. 5. Кинетика релаксации кривых ППР при чувствительности сенсорной структуры  $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ /пленка золота при замене воздуха комнаты на осушенный

На рис. 5 представлена кинетика сдвига углового положения минимума ППР, вызванная последовательным замещением в измерительной ячейке комнатного воздуха на воздух, пропущенный через осушитель. Аналогичный эксперимент по замещению газовой среды проводился и на пленке золота. Никаких сдвигов минимума поверхностного плазмонного резонанса прибор не зафиксировал. Таким образом, разработанную наноструктуру с пленкой нанопористого оксида алюминия можно использовать для построения чувствительных элементов оптических сенсоров влажности.

## ВЫВОДЫ

Сформированы планарные волноводные структуры на основе пленок золота и пленок нанопористого оксида алюминия. Пленки нанопористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  получены методом импульсного лазерного осаждения из обратного низкоэнергетического потока частиц на подложку, расположенную в плоскости мишени. Оптические параметры пленок пор- $\text{Al}_2\text{O}_3$  выявили зависимости от толщины пленки и размера составляющих ее зерен. Продемонстрирована чувствительность разработанной структуры к низким уровням влажности, содержащимся в воздухе, обусловленная большой эффективной поверхностью чувствительного элемента. Полученные структуры можно использовать для разработки высокочувствительных сенсоров газов и паров при условии соответствующей модификации нанопористой структуры материалом покрытия.

Авторы благодарны С.А. Зыньо за нанесение пленок золота и О.С. Литвин за измерение профиля толщины пленок пор- $\text{Al}_2\text{O}_3$  методом сканирующей атомно-силовой микроскопии.

Работа выполнена при поддержке проекта № 2.2.3.21 «Разработка лазерных методов формирования плазмонных наноструктур» Национальной целевой научно-технической программы «Нанотехнологии и наноматериалы» и проектов в рамках Национальной программы «Розроблення і створення сенсорних наукоємних продуктів на 2008—2012 роки».

**Yu.V. Ushenin, R.V. Hristosenko,  
A.V. Samoilov, Yu.S. Gromovoy,  
E.B. Kaganovich, E.G. Manoilov,  
S.A. Kravchenko, B.A. Snopok**

### **PLANAR WAVEGUIDE STRUCTURES BASED ON NANOPOROUS ALUMINIUM OXIDE FILMS IN A SURFACE PLASMON RESONANCE**

Sensor properties of plasmon-polariton nanostructures based on porous aluminium oxide (por- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) films obtained by pulsed laser deposition technique on a gold surface have been considered. In the angular dependence of the total internal reflection intensity  $R(\theta)$  measured in the Kretschmann geometry the minimum associated both with the surface plasmon-polariton wave and waveguide modes in a planar dielectric waveguide was observed. The relation between the por- $\text{Al}_2\text{O}_3$  film deposition conditions and the type of propagating waves was determined. The optical parameters and films thickness are determined using the optical model based on Fresnel equations. By this way the obtained structures with nanoporous aluminium oxide films can be used to develop highly sensitive gas sensors with an effective surface of the interface.

**Keywords:** pulsed laser deposition, porous aluminium oxide, plasmon-polariton resonance, gas sensor.

1. *Homola J.* Sensor based on spectroscopy of guided waves / Ed. by F. Baldini, A.N. Chesler, J. Homola, S. Martellucci // *Optical sensors.* — Springer, 2005. — 535 p.
2. *Homola J.* Present and future of surface plasmon resonance biosensors // *Anal. Bioanal. Chem.* — 2003. — 377. — P. 528—539.

3. *Highly sensitive detection of processes occurring inside nanoporous anodic alumina templates: a waveguide optical study* / K.-H. A. Lau, L.-S. Tan, K. Tamada et al. // *J. Phys. Chem. B.* — 2004. — **108**, N 30. — P. 10812–10818.
4. *Nanoporous alumina enhanced surface plasmon resonance sensors* / A.G. Koutsioubas, N. Spiliopoulos, D. Anastas-Sopoulos et al. // *J. Appl. Phys.* — 2008. — **103**, N 9. — P. 094521 (1–6).
5. *Multiparametric chemical sensor based on nanocrystalline silicon waveguide* / S.I. Ly-senko, E.B. Kaganovich, I.M. Kizyak, B.A. Snopok // *Sensor Lett.* — 2005. — **3**. — P. 117–125.
6. *Биохимические сенсорные системы на основе пористых пленок оксида алюминия с наночастицами золота в условиях полного внутреннего отражения* / П.Н. Бол-товец, Э.Г. Манойлов, А.А. Савченко и др. // *Sensor Electron. and Microsystem Technol.* — 2008. — **3**. — С. 64–68.
7. *Photoluminescence of silicon nanoclusters with reduced size dispersion produced by laser ablation* / L. Patrone, D. Nelson, V.I. Safarov et al. // *J. Appl. Phys.* — 2000. — **87**, N 8. — P. 3829–3837.
8. *Пат. 50352А Україна. Спосіб формування фотолюмінесцентної плівки нанокри-сталічного кремнію* / Е.Б. Каганович, І.М. Кізяк, Е.Г. Манойлов та ін. — Опубл. 15.10.2002; Бюл. № 10.
9. *Спектрометр поверхневого плазмонного резонансу Плазмон-6* / Є.Ф. Венгер, С.А. Зиньо, Є.П. Мацас та ін. // Тез. доп. наук.-практ. конф. СЕНСОР-2007, Одеса, Україна. — 2007. — С. 111.
10. [http://www.mpip-mainz.mpg.de/~johanns/ak\\_knoll\\_Software.htm](http://www.mpip-mainz.mpg.de/~johanns/ak_knoll_Software.htm)

Институт физики полупроводников  
им. В.Е. Лашкарева  
НАН Украины,  
Проспект Науки, 41  
03028 Киев

Получено 15.03.2011