

**Е.В. Костюкевич, С.А. Костюкевич, А.А. Кудрявцев,
Н.Л. Москаленко**

АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ЗОЛОТА ПОД ВЛИЯНИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА

В работе проведен анализ изменения оптических и структурных характеристик поликристаллических пленок золота под влиянием низкотемпературного отжига для установления физического механизма повышения чувствительности преобразователей на основе поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Компьютерное моделирование влияния адсорбции биомолекул на сдвиг резонансного угла ППР при различных значениях оптических постоянных пленки золота выполнено в рамках однослойной модели с использованием формул Френеля и математического формализма матриц рассеивания Джонса. Коэффициенты преломления и экстинкции исследуемых пленок при различной температуре отжига получены подгонкой измерений угловых резонансных зависимостей ППР и спектральных измерений пропускание/отражение при разных углах падения света. Показано, что механизмом повышения чувствительности преобразователя ППР является уменьшение коэффициента экстинкции металлической пленки при повышении температуры отжига с оптимумом при 120 °С.

Ключевые слова: поликристаллические пленки золота, температурный отжиг, оптические постоянные, поверхностный плазмонный резонанс.

ВВЕДЕНИЕ

Для оптического преобразователя, использующего эффект поверхностного плазмонного резонанса (ППР) в тонкой пленке золота [1], характерна существенная зависимость его характеристик от технологических условий изготовления. При возбуждении поверхностного плазмона (ПП) в геометрии ослабленного полного отражения по схеме Кретчмана как падающий, так и отраженный световой поток проходят через объем пленки металла. Шероховатость поверхности и неоднородность объема пленки будут влиять на значение угла ППР и форму полосы поглощения [2], приводить к искажению резонансной кривой ППР, уменьшению чувствительности сенсорного прибора по отношению к адсорбированной массе молекул и ошибкам в расчетах оптических параметров пленки металла. С другой стороны, поверхностные свойства пленок будут определять механизмы адсорбции и формирования наноразмерных молекулярных слоев на рабочей поверхности преобразователя ППР. Поэтому не возникает сомнения в том, что использование тонкопленочных металлических покрытий в сенсорном приборостроении требует их тщательной характеристики с точки зрения связи технология – свойства [3].

В работе [4] мы исследовали морфологические и топографические особенности тонкопленочных структур Cr-Au, нанесенных методом термического испарения в вакууме на полированные кварцевые подложки без подогрева и модифицированных низкотемпературным отжигом в интервале температур 80–250 °С. Было показано, что пленки имеют поликристаллическую структуру с преимущественной ориентацией кристаллитов в направлении $\langle 011 \rangle$, с ростом температуры отжига текстура пленок становится более выраженной и размер зерен увеличивается. Максимальная вариация рельефа поверхности составляет 2,5 нм, а размеры зерен в плоскости подложки находятся в диапазоне 20–200 нм. Температурный отжиг до ≈ 120 °С не приводит к существенному изменению среднего размера кристаллитов, а лишь изменяет рельеф поверхности пленки Au, существенно уменьшая мелкомасштабную шероховатость. При температуре отжига выше 150 °С наблюдается фазовый переход, обусловленный процессами перекристаллизации и

приводящий к формированию кристаллитов большего размера и сглаживанию поверхностного рельефа.

В следующей работе [5] исследовали влияние низкотемпературного отжига поликристаллических пленок золота на эксплуатационные характеристики преобразователя ППР. Показано, что применение температурного отжига пленок золота при 120 °С обеспечивает оптимальные рабочие характеристики и высокую чувствительность преобразователя ППР, а также бездефектное формирование защитных наноразмерных слоев благодаря отсутствию мелкомасштабной шероховатости поверхности.

Основной задачей представляемой работы является анализ изменения оптических характеристик поликристаллических пленок золота под влиянием низкотемпературного отжига с учетом структурных изменений для установления физического механизма повышения чувствительности преобразователя ППР.

ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Для напыления пленок использовали полированные кварцевые подложки с низкой среднеквадратической шероховатостью поверхности (~1,1 нм). Подложки механически очищали, используя мелкодисперсный порошок (Regipol Vitesse), затем подвергали химической обработке (выдержка в хромовой смеси, содержащей 10 г $K_2Cr_2O_7$ на 350 мл H_2SO_4 , с последующей промывкой в большом количестве дистиллированной воды и использованием ультразвуковой ванны). Финишную обработку проводили в тлеющем разряде непосредственно перед напылением [6].

Пленки золота толщиной (40±5) нм наносили методом термического испарения в вакууме (ВУП-4, остаточное давление паров $4 \cdot 10^{-4}$ Па, скорость напыления 40–50 Å/с) на улучшающий адгезию слой хрома (толщина ~1 нм) без подогрева подложки. Полученные образцы подвергали термическому отжигу на воздухе в течение 30 минут в интервале температур 80–250 °С.

Спектроскопия ППР на воздухе проведена в конфигурации Кретчмана с использованием гониометра Г-5М. Волну поверхностного плазмона возбуждали в пленке золота на кварцевой подложке, которую закрепляли на грани стеклянной призмы (угол 45°, коэффициент преломления 1,52), используя глицерин (коэффициент преломления 1,45) в качестве иммерсионной жидкости. Резонансное связывание между фотонами возбуждающего света и электронной плазмой на внешней поверхности пленки металла происходило в результате падения луча света He-Ne лазера ($\lambda = 632,8$ нм) со стороны призмы и сканирования внутренней стороны металлической пленки в диапазоне углов больше критического. Сигнал, отраженный от металлической поверхности, фиксировали фотодетектором ФД-263.

Для определения оптических постоянных тонких пленок золота с точностью ~2% использовали надежный метод измерения пропускание/отражение [7]. Измерения выполнены на автоматизированной экспериментальной установке содержащей: монохроматор спектрометра ИКС-12, источник света – лампу накаливания ДКСШ-1000 с системой охлаждения и блоком питания ЛИПС-35, а также кремниевый фотоприемник ФД-24К. Характеристики снимали в диапазоне длин волн 0,45–1 мкм с точностью 2 нм, спектральной шириной щели 2 нм и угловым расхождением светового пучка 0,3°. При этом углы падения света 10°, 50° и 70° относительно нормального устанавливали с абсолютной точностью 0,1° и относительной точностью 0,02°.

Топографию поверхности пленок исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) [8] с использованием микроскопа (Nanoscope IIIa Dimension 3000, Digital Instrument, Santa-Barbara), оборудованного 80 мкм пьезосканером. Измерения проводили на воздухе при комнатной температуре на упругом консольном элементе с коэффициентом упругости

0,01–0,6 Н/м, используя фирменные зонды из нитрида кремния (Si_3N_4) с номинальным радиусом кривизны острия ~ 10 нм. Трехмерные изображения поверхности исследуемых образцов были получены в режиме периодического контакта (tapping mode) с частотой сканирования около 1 Гц.

Измерения индикатрисы рассеянного света выполнены на автоматизированной экспериментальной установке, где в качестве тестирующего излучения использовали нормально падающий на поверхность исследуемого образца луч света He-Ne лазера (632,8 нм, 2 мВт) диаметром 100 мкм. Интенсивность рассеянного света регистрировали с помощью фотоэлектронного умножителя PMT. Угловую зависимость интенсивности рассеянного света получали за счет поворота фотоприемной части относительно точки измерения с помощью шагового двигателя. Полученную зависимость нормировали на телесный угол фотоприемника, а также на интенсивность падающего пучка света, отраженного от эталонной кремниевой пластины после ослабления калиброванным светофильтром. Для изменения точки измерения ячейку с тестируемым образцом можно было перемещать с помощью двухкоординатного столика, отсчетные шкалы которого обеспечивали точность ± 10 мкм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Особенностью метода поверхностного плазмонного резонанса является детектирование изменения коэффициента преломления Δn в слое толщиной d , которое происходит на металлической поверхности преобразователя в результате адсорбции молекул или протекания реакций молекулярного взаимодействия.

Такое изменение физических параметров исследуемой среды приводит к сдвигу резонансного угла ППР ($\Delta\theta_{ППР}$), который соответствует наиболее полному преобразованию энергии падающей волны в поверхностное поляритонное состояние при данных условиях. Следовательно, эффективность сенсора ППР может быть охарактеризована константой преобразования K :

$$K = \frac{\Delta\theta_{ППР}}{\Delta n \cdot d},$$

которая определяет степень преобразования информации в процессе биохимического взаимодействия в соответствующий выходной сигнал прибора.

Для выяснения влияния оптических постоянных металлической пленки (коэффициента преломления металла n_M и коэффициента экстинкции металла k_M) на величину константы преобразования K было проведено численное моделирование отклика преобразователя ППР на основе формул Френеля и метода матриц Джонса в рамках однослойной модели золотого покрытия при условии его оптимальной толщины ($d_M = 45$ нм) для адсорбированного слоя биологических молекул ($n_D = 1,5$) с толщиной $d_D = 10$ нм в воде ($n_{ж} = 1,33$). Теоретические расчеты показали, что изменение коэффициента преломления металлического покрытия практически не оказывает влияния на величину константы преобразования K . Вместе с тем, вариация коэффициента экстинкции приводит к экспоненциальной зависимости сдвига резонансного угла $\Delta\theta_{ППР}$, что демонстрирует рис. 1.

Приведенная зависимость свидетельствует, что чем меньше абсолютная величина коэффициента экстинкции пленки металла, тем больше величина константы преобразования K . Следовательно, для увеличения чувствительности метода необходимо добиваться уменьшения коэффициента экстинкции металлической пленки. Расширение кривой ППР при этом не оказывает существенного влияния на точность определения минимума, что выполняется на основании полиномиальной аппроксимации экспериментальных зави-

симостей в окрестности минимума ($\theta_{ППР} \pm 0,5^\circ$), а смещение ППР кривых в область больших углов может быть легко компенсировано выбором соответствующего угла призмы.

Теперь проведем анализ изменения оптических постоянных поликристаллических пленок золота под влиянием низкотемпературного отжига на основе измерений угловых резонансных зависимостей ППР и спектральных измерений пропускание/отражение при разных углах падения света.

Резонансные кривые ППР сняты на воздухе и представлены на рис. 2. Оптические константы пленок золота, изготовленных при температуре $T_{II} = 20^\circ\text{C}$ и подвергнутых температурной обработке в диапазоне $T_O = 80\text{--}250^\circ\text{C}$ были рассчитаны методом подгонки теоретических кривых ППР к экспериментальным в рамках однослойной модели золотого покрытия и приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, значения толщины пленок, полученных в результате численного моделирования экспериментальных ППР кривых ($d_{ППР}$) и определенных с помощью атомно-силовой микроскопии ($d_{АСМ}$), коррелируют. Это, с учетом малой величины невязки, свидетельствует об адекватно выбранной оптической модели золотого покрытия и корректности полученных результатов.

Кроме того, дополнительно оптические константы исследуемых пленок золота были получены методом подгонки из измерений пропускание/отражение при трех углах падения света относительно нормали ($10^\circ, 50^\circ, 70^\circ$) в диапазоне длин волн 450–1000 нм. Значения толщины пленок были взяты из измерений АСМ. Полученные спектральные зависимости оптических констант для исследуемых образцов представлены на рис. 3, а их значения при $\lambda = 630$ нм приведены в табл. 2.

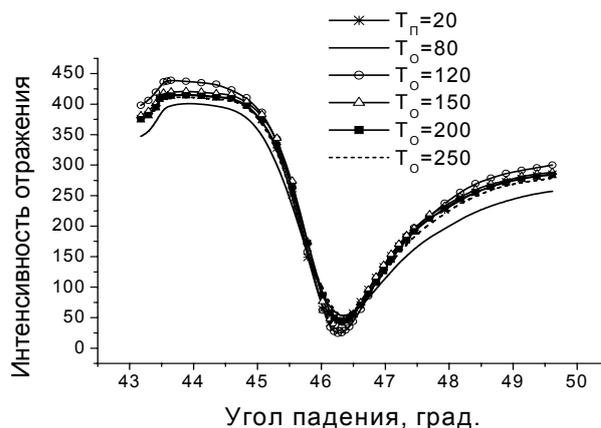
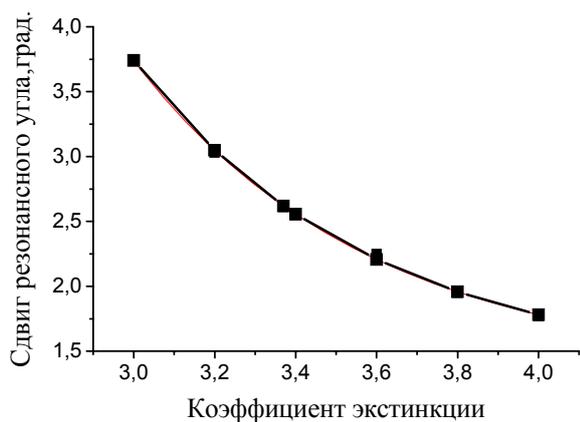


Рис. 1. Теоретическая зависимость сдвига резонансного угла $\theta_{ППР}$ от коэффициента экстинкции металлической пленки k_M .

Рис. 2. Резонансные кривые ППР (воздух) для образцов, полученных при температуре 20°C и отожженных в температурном диапазоне $80\text{--}250^\circ\text{C}$.

Таблица 1. Оптические постоянные пленок золота, изготовленных при температуре $T_{II} = 20^\circ\text{C}$ и модифицированных температурным отжигом в диапазоне $T_O = 80\text{--}250^\circ\text{C}$, полученные из измерений ППР. $\lambda = 630$ нм.

Температура, $^\circ\text{C}$	n	k	$d_{ППР}$	$d_{АСМ}$
20	0,167	3,429	40,24	39,6
80	0,178	3,422	36,993	38,4
120	0,179	3,390	41,259	42,8
150	0,154	3,370	41,752	44,4
200	0,167	3,396	39,417	40,0
250	0,17	3,338	38,475	41,0

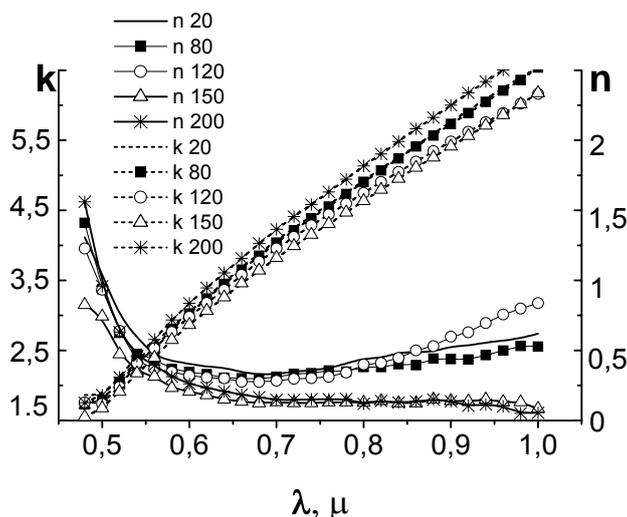


Рис. 3. Спектральные зависимости оптических постоянных пленок золота, полученных при температуре 20 °С и отожженных в температурном диапазоне 80–200 °С.

Таблица 2. Оптические постоянные пленок золота, изготовленных при температуре $T_{II} = 20$ °С и модифицированных температурным отжигом в диапазоне $T_O = 80$ –250 °С, полученные из спектральных измерений пропускание/отражение. $\lambda = 630$ нм.

Температура, °С	n	k	$d_{АСМ}$
20	0,383	3,261	39,6
80	0,330	3,230	38,4
120	0,306	3,179	42,8
150	0,181	3,065	44,4
200	0,233	3,393	40,0
250	0,108	3,047	41,0

Для спектральных зависимостей оптических постоянных пленок золота характерно, что в области длин волн от ≈ 550 до ≈ 850 нм коэффициент преломления металла n_M слабо зависит от λ , тогда как k_M монотонно возрастает с увеличением длины волны. Влияние температурного режима также более ярко проявляется во всем спектральном диапазоне на зависимости $k_M(\lambda)$ по сравнению с $n_M(\lambda)$.

Зависимости коэффициента экстинкции исследуемых пленок золота от температуры, полученные в результате применения методик поверхностного плазмонного резонанса (а) и пропускания/отражения (б), представлены на рис. 4. Сопоставление данных двух методик свидетельствует о совпадении как хода зависимостей, так и количественных результатов. Причем коэффициент поглощения немонотонно уменьшается с ростом температуры. Однако, как было показано выше, уменьшение k_M необходимо для увеличения чувствительности преобразователя ППР. Следует подчеркнуть, что технология изготовления чувствительного элемента ППР преобразователя предполагает непосредственное нанесение металлического слоя на стеклянные призмы, для которых высокотемпературный отжиг является нежелательным. Поэтому оптимальным для повышения чувствительности ППР преобразователя можно считать температурный отжиг при 120 °С.

Рассеяние света как в объеме пленки, так и на границах раздела может увеличивать вклад сигнала отражения, не связанного с образованием поляритонных состояний. Поэтому исследование влияния технологических условий получения поликристаллических пленок золота на механизм рассеяния света также является важной физической задачей сенсорики.

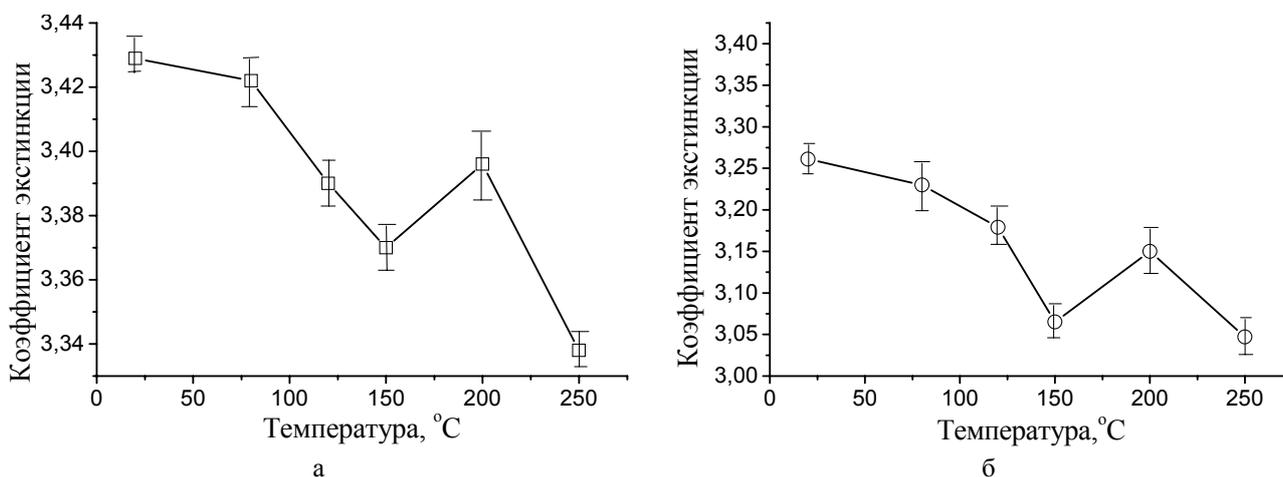


Рис. 4. Коэффициенты экстинкции пленок золота, изготовленных при температуре подложки 20 °С и отожженных в температурном диапазоне 80–250 °С, полученные из ППР измерений (а); измерений пропускание/отражение (б).

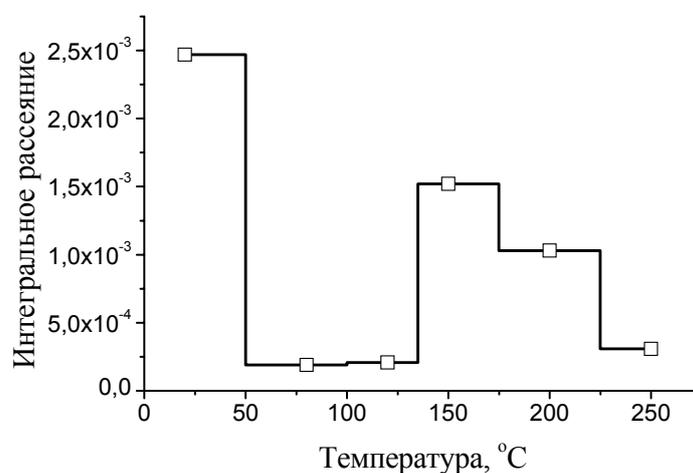


Рис. 5. Интегральное рассеяние при нормальном падении света на пленки золота, изготовленные при температуре подложки 20 °С и отожженные в температурном диапазоне 80–250 °С.

Были проведены измерения интегрального рассеяния при нормальном падении света ($\lambda = 630$ нм) на пленки золота, изготовленные при температуре подложки 20 °С и отожженные в температурном диапазоне 80–250 °С (рис. 5). Сопоставление рис. 4 и 5 свидетельствует о качественной корреляции между интенсивностью рассеяния при нормальном падении излучения и оптическими параметрами металлической пленки – рассеяние уменьшается с уменьшением коэффициента экстинкции металла. При этом не наблюдали корреляции для величины среднеквадратичной шероховатости, рассчитанной из данных по рассеянию света и определенной по изображениям атомно-силовой микроскопии [4]. Это позволяет предположить, что рассеяние света определяется не топографическими особенностями поверхности металлических пленок, а обусловлено вариациями диэлектрических характеристик тонкого слоя.

ВЫВОДЫ

В работе исследовали влияние структуры поликристаллических пленок золота, определяемой технологическими условиями изготовления и низкотемпературного отжига, на их оптические характеристики: коэффициент преломления, коэффициент экстинкции и рассеяние света для установления физического механизма повышения чувствительности сенсорных приборов на основе поверхностного плазмонного резонанса.

Показано, что механизмом повышения чувствительности преобразователей ППР является уменьшение коэффициента экстинкции поликристаллической пленки золота. Это может быть достигнуто в результате повышения температуры отжига золотого покрытия с оптимумом при 120 °С. Кроме того, рассеяние света определяется не топографическими особенностями поверхности металлических пленок, а обусловлено вариациями диэлектрических характеристик слоя.

Авторы благодарны П.М. Литвину, С.В. Мамыкину и С.И. Лысенко за помощь в проведении измерений и плодотворные дискуссии.

E.V. Kostyukevich, S.A. Kostyukevich, A.A. Kudryavtsev, N.L. Moskalenko

ANALYSIS OF CHANGES IN OPTICAL CHARACTERISTICS OF POLYCRYSTALLINE GOLD FILMS UNDER THE INFLUENCE OF LOW-TEMPERATURE ANNEALING

In the work, we have performed the analysis of changes in optical and structural characteristics of polycrystalline gold films after low-temperature annealing to ascertain the physical mechanism of enhancing the sensitivity of transducers based on surface plasmon resonance (SPR). Computer modeling the effect of biomolecule adsorption on the shift in position of the SPR resonance angle for different values of optical parameters inherent to gold films has been performed within the framework of a single-layer model by using the Fresnel formulae and mathematical formalism of Jones' scattering matrixes. The coefficients of refraction and extinction characterizing the studied films at various annealing temperatures were obtained by fitting the data of SPR curves as well as results of spectral measurements of transmission/reflection for various angles of light incidence. It has been shown that the mechanism responsible for enhancing the sensitivity of SPR transducer is the decrease of extinction coefficient inherent to gold films with increasing the annealing temperature. The optimum of the latter corresponds to 120 °C.

Keywords: polycrystalline gold films, thermal annealing, optical parameters, surface plasmon resonance.

1. *Дмитрук Н.Л., Литовченко В.Г., Стрижевский В.Л.* Поверхностные поляритоны в полупроводниках и диэлектриках. – К.: Наукова думка. – 1989.
2. Поверхностные поляритоны / Под ред. В.М. Аграновича, Д.Л. Миллса. – М.: Наука. – 1985.
3. *Noa X.D., Kirk A.G., Tabrizian M.* Towards integrated and sensitive surface plasmon resonance biosensors: A review of recent progress // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2007. – **23**. – P. 151-160.
4. *Костюкевич Е.В., Костюкевич С.А., Шепелявый П.Е.* Реконструкция поверхности поликристаллических пленок золота под влиянием температурного отжига // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*. – 2013. – **48**. – с. 121-129.
5. *Костюкевич Е.В., Костюкевич С.А.* Оптимизация эксплуатационных характеристик преобразователей на основе поверхностного плазмонного резонанса // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*. – 2014. – **49**. – с. 60-68.
6. *Полтавцев Ю.Г., Князев А.С.* Технология обработки поверхностей в микроэлектронике. – К.: Техника. – 1990.
7. *Johnson P.B., Christy R.W.* Optical constants of the noble metals // *Phys. Rev. B*. – 1972. – **6**(12). – p. 4370-4379.
8. *Benning G., Quate C., Gerber C.* Atomic force microscope // *Phys. Rev. Lett.* – 1986. – **56**. – p. 930-932.

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

Получено 09.04.2015