

PACS numbers: 07.60.Fs, 78.20.Ci, 78.66.Sq, 78.66.Vs, 78.67.Bf, 78.68.+m, 81.70.Fy

Детектирование взаимодействия между наночастицами на поверхности с помощью эллипсометрии

Т. А. Мишакова, Е. Г. Борщаговский*, А. Дейнека**,
В. З. Лозовский, Л. Ястрабик**

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
Институт высоких технологий,
ул. Владимирская, 64,
01601, ГСП, Киев, Украина*

**Институт физики полупроводников НАН Украины,
просп. Науки, 41,
03028 Киев, Украина*

***Институт физики АН Чешской республики,
на Слоvané, 2,
18221 Прага 8, Республика Чехия*

Основной проблемой при исследовании наноструктурированных плёнок на поверхности является учёт взаимодействий между частицами, образующими плёнку. В отличие от трёхмерного случая нанокompозита, плёнки на поверхности обладают геометрически заданной анизотропией, что дополнительно усложняет задачу и делает непригодным использование стандартных моделей эффективной среды для описания таких плёнок. В данной работе выполнялись эллипсометрические исследования плёнок, представляющих собой металлические частицы, хаотично расположенные на поверхности различных подложек. Показано, что собственные резонансы частиц, образующих плёнку, подвержены влиянию межчастичного взаимодействия, что заметно проявляется в экспериментальных спектрах.

Головною проблемою при дослідженні наноструктурованих плівок на поверхні є врахування взаємодії між частинками, що утворюють плівку. На відміну від тривимірного випадку нанокompозита, плівки на поверхні мають геометрично задану анізотропію, що додатково ускладнює задачу та робить непридатним використання стандартних моделей ефективного середовища для опису таких плівок. У цій роботі було виконано еліпсометричні дослідження плівок, що є металевими частинками, хаотично розташованими на поверхні різних підкладок. Показано, що власні резонанси частинок, які утворюють плівку, піддаються впливу міжчастинкової взаємодії, що помітно виявляється в експериментальних спектрах.

The main problem of the investigation of nanofilms on a surface is the account of the interaction between the particles, which form the film. In contrary to three-dimensional nanocomposites, films on the surface have the geometrically conditioned anisotropy. This fact complicates the problem and forbids the usage of standard models of effective-medium approximation for the describing of these films. In this work, we carry out ellipsometric investigations of the films of metallic particles randomly covering various substrates. As shown from the experimental spectrums, the interaction between the particles affects the own particle resonances.

Ключевые слова: наночастицы, спектральная эллипсометрия, тонкие плёнки, композитные плёнки, аппроксимация эффективной средой.

(Получено 19 октября 2010 г.)

1. ВСТУПЛЕНИЕ

Тонкие плёнки, представляющие собой монослой частиц на поверхности, представляют особый интерес для исследований [1–3], связанный с особой реакцией частиц на внешнее поле, которая сильно изменяется в зависимости от параметров частиц и плотности заполнения поверхности, и, как следствие, с возможностью получать материалы с особыми оптическими параметрами благодаря тому, что слой поляризованных частиц обладает специфическими оптическими свойствами по сравнению с трёхмерными неоднородными системами.

При рассмотрении слоя, как планарной структуры, всегда наблюдается геометрическая анизотропия слоя в направлениях вдоль плёнки и поперёк. Это связано с тем, что электромагнитное взаимодействие между частицами вдоль и поперёк слоя будет различной. Благодаря этому резонанс, связанный с частицами, расщепляется на два — узкий, смещённый в синюю область спектра, и широкий, смещённый в красную область спектра [4].

При рассмотрении поперечного взаимодействия (рис. 1, а) наблюдаем сдвиг в синюю область спектра за счёт отталкивания параллельных диполей. Для продольного компонента (рис. 1, б) действует как отталкивание (1)–(2), так и притяжение (3)–(4) между диполями, но второе — вдвое сильнее. Таким образом, за счёт большего притяжения между частицами имеем сдвиг линий в красную область спектра и значительно более широкую линию из-за разной локальной конфигурации для каждой частицы.

Подобное расщепление и сдвиги отсутствуют в случае объёмного трёхмерного композита. Таким образом, встаёт вопрос о необходимости учёта взаимодействия между частицами в случае спектроскопических исследований монослойных плёнок наночастиц.

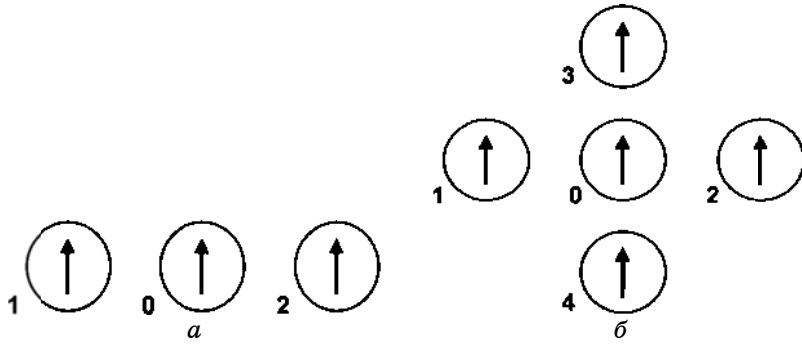


Рис. 1. Взаимодействие частиц вдоль и поперёк слоя.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛЬ МАКСВЕЛЛА-ГАРНЕТТА

Для изучения тонких плёнок существует множество методов, однако предпочтительнее использовать оптические методы, так как они являются неразрушающими, бесконтактными и не требуют специальной подготовки образца. К оптическим методам относятся спектрофотометрический, интерференционный и эллипсометрический. Спектрофотометрический метод позволяет определять оптические константы исследуемых образцов на основе данных об амплитуде падающего и отражённого света, однако амплитудные измерения являются измерениями с низкой чувствительностью. С помощью интерференционного метода определяют либо толщину плёнки, либо структуру поверхности на основе измерения фазы двух лучей, отражённых от поверхностей образца. Метод эллипсометрии имеет сравнимую с интерференционным методом чувствительность, но является также самосогласованным методом, таким образом, использование данного метода является наиболее уместным при исследовании плёнок наночастиц.

В основе метода эллипсометрии лежит изменение поляризации света при его отражении от исследуемого образца [5]. Измеряется относительное изменение эллипса поляризации, которое описывается эллипсометрическими углами ψ и Δ .

Эллипсометрические углы связаны с полем для двух поляризаций p - и s - как

$$\operatorname{tg}\Psi e^{i\Delta} = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} \bigg/ \frac{E_{sr}}{E_{si}}, \quad (1)$$

где E_{xy} — поле, для которого x определяет поляризацию p - или s -, а y определяет падающее i - или отражённое r -поле. В случае наиболее распространённых систем (изотропные системы либо системы, в

которых ось анизотропии перпендикулярна плоскости поверхности) это уравнение сводится к так называемому основному уравнению эллипсометрии.

$$\operatorname{tg} \Psi e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s}, \quad (2)$$

где r_p, r_s — коэффициенты отражения Френеля для параллельной и перпендикулярной поляризации соответственно [5].

В рамках данной работы методом спектральной эллипсометрии нами были выполнены измерения серии образцов плёнок на стекле, которые являются термически осаждёнными на поверхность плёнками золота с массовой толщиной от нескольких до примерно 25 нм. Полученные плёнки отжигались при температуре 250° в течение 2-х часов. Мы рассматриваем отожжённые плёнки по той причине, что напылённые плёнки без термической обработки имеют значительный разброс по размерам и формам частиц, и интерпретация спектров таких плёнок значительно усложняется, поскольку практически все теоретические модели базируются на допущении, что система состоит из частиц одинаковых по форме и размерам. Эллипсометрические измерения выполнялись на спектральном эллипсометре Woolam Co. (WVASE) при различных углах падающего света.

Моделирование эллипсометрических параметров неоднородной плёнки выполнялось в соответствии со стандартной теорией эффективной среды Максвелла-Гарнетта, которая позволяет заменить неоднородную плёнку эквивалентной однородной с эффективной ди-

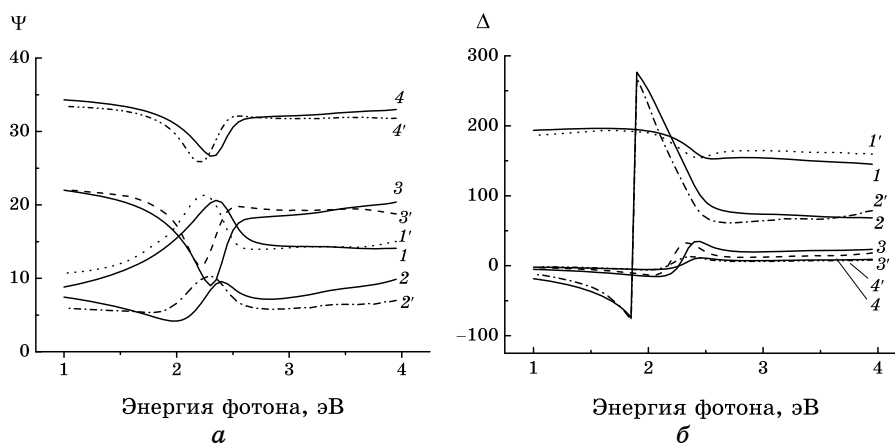


Рис. 2. Экспериментальные данные измерений ψ и Δ в зависимости от энергии фотона падающего света для различных углов падения плёнок («зелёные» кривые) и модель эффективной среды Максвелла-Гарнетта для этой плёнки («красные» кривые).

электрической восприимчивостью ε , определяемой выражением

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_\beta}{\varepsilon + 2\varepsilon_\beta} = f_\alpha \frac{\varepsilon_\alpha - \varepsilon_\beta}{\varepsilon_\alpha + 2\varepsilon_\beta}, \quad (3)$$

где ε_α — диэлектрическая проницаемость сферических включений (в случае рассматриваемой системы золота), помещённых в среду с диэлектрической проницаемостью ε_β (в случае рассматриваемой системы воздух), f — объёмный вклад данного компонента.

Экспериментальные зависимости ψ и Δ для различных углов падения от энергии фотона падающего света для одного из исследуемых образцов представлены на рис. 2 вместе с наилучшей моделью эффективной среды Максвелла-Гарнетта, которая соответствует экспериментальным данным.

При сравнении экспериментальных и смоделированных данных очевидной является проблема сдвига в синюю область спектра положения резонанса в смоделированных кривых относительно экспериментальных, что вызвано отсутствием учёта прямого взаимодействия между частицами. Модель эффективной среды Бругемана, в которой эффективная диэлектрическая функция определяется выражением:

$$0 = f_\alpha \frac{\varepsilon_\alpha - \varepsilon}{\varepsilon_\alpha + 2\varepsilon} + f_\beta \frac{\varepsilon_\beta - \varepsilon}{\varepsilon_\beta + 2\varepsilon}, \quad (4)$$

вообще не может быть использована для моделирования рассматриваемых систем, так как она совершенно не отображает локальные резонансы эффективной среды [6, 7].

На рисунке 3 представлен трёхмерный график положения резонансов экспериментальных данных от угла падения для образцов с разной концентрацией золота на поверхности. Анализ графика выявляет зависимость положений резонанса от концентрации напылённого золота.

Хорошо заметен сдвиг резонанса в красную область спектра с увеличением плотности покрытия. Это и не удивительно, ведь при увеличении плотности взаимодействие между частицами увеличивается, и влияние его проявляется сильнее. Таким образом, необходимо учитывать взаимодействие между частицами при обработке данных. Такое взаимодействие не учитывается во всех стандартных моделях эффективной среды [8], а значит, использование их для исследования подобных систем не является корректным. Сдвиг в красную область показывает, что мы наблюдаем продольный резонанс.

Дополнительные особенности в районе угла падения 60° связаны с тем фактом, что этот угол является близким к углу Брюстера для стекла. На рисунке 4 отображено изменение поведения резонанса

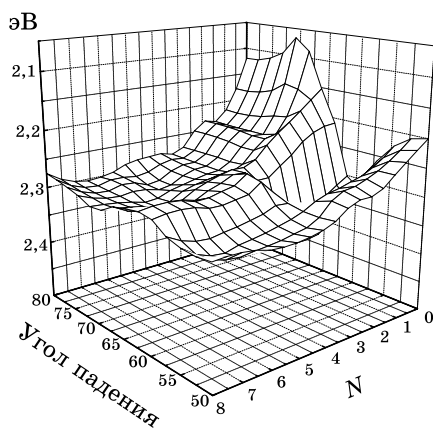


Рис. 3. Положение резонансов экспериментальных данных в зависимости от угла падения и концентрации золота в плёнке. Плотность плёнки уменьшается от 0 до 8 образца.

для эллипсометрического параметра ψ для разной плотности покрытия. Именно возле угла Брюстера происходит изменение между двумя структурами и образуется волноподобная структура, что видим на представленном рисунке для ψ .

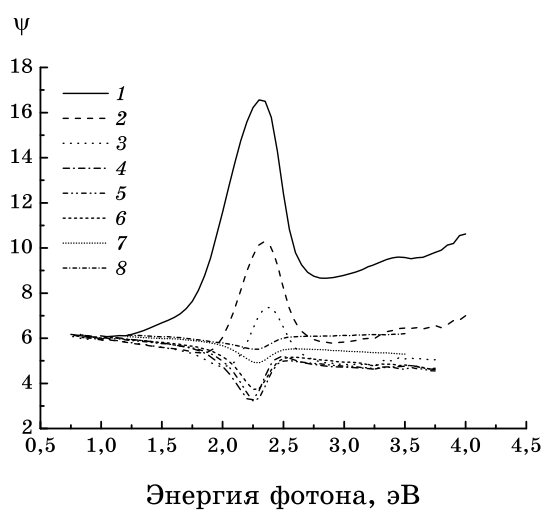


Рис. 4. Изменение вида резонанса для плёнок с разными концентрациями напылённого золота для угла 60° . Плотность плёнки уменьшается от 0 до 8 образца.

3. ВЫВОДЫ

При исследовании плёнок, представляющих собой монослой наночастиц на поверхности, экспериментально показано, что спектральная эллипсометрия является методом, чувствительным к взаимодействию между частицами. Стандартная модель аппроксимации эффективной средой не включает прямое взаимодействие между частицами, таким образом, использование её для эллипсометрических исследований тонких композитных плёнок не является целесообразным. При анализе таких плёнок необходимо использовать модели с прямым учётом межчастичного взаимодействия [9].

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. C. Maxwell Garnett, *Phil. Trans. of the Royal Soc. of London. Ser. A*, **203**: 385 (1904).
2. *Surface Enhanced Raman Scattering* (Eds. R. K. Chang and T. E. Furtak) (New York: Plenum Press: 1982).
3. H. Xu and M. Käll, *Sens. Actuat. B*, **87**: 244 (2002).
4. B. N. J. Persson, *J. de Physique (Suppl.)*, **44**: C10-409 (1983).
5. Р. М. А. Аззам, Н. Башара, *Эллипсометрия и поляризованный свет* (Москва: Мир: 1981).
6. J. I. Gittleman and B. Abeles, *Phys. Rev. B*, **15**: 3273 (1977).
7. P. Sheng, *Phys. Rev. B*, **22**: 6364 (1980).
8. D. E. Aspers, *Am. J. Phys.*, **50** (1982).
9. Е. Г. Борщаговский, В. Э. Лозовский, Т. А. Мишакова, *Укр. фіз. журн.*, **55**: 1137 (2010).