

PACS numbers: 68.37.Ps, 73.21.La, 78.20.Ci, 78.67.Hc, 78.67.Rb, 78.67.Sc, 81.07.Ta

Оптические параметры нанокompозитных плёнок пористого оксида алюминия с квантовыми точками кремния или германия

Ю. В. Ушенин, Р. В. Христосенко, А. В. Самойлов, Э. Б. Каганович,
Э. Г. Манойлов, Б. А. Снопко

*Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарёва НАН Украины,
просп. Науки, 41,
03028 Киев, Украина*

Сформированы наноструктуры волноводного типа на основе плёнки золота, покрытой нанокompозитной плёнкой пористого оксида алюминия, содержащей наночастицы кремния или германия. Пористые нанокompозитные плёнки с профилем толщины, близким к клину, получены импульсным лазерным осаждением в атмосфере аргона на подложку, расположенную в плоскости мишени. Измерены угловые зависимости интенсивности внутреннего отражения $R(\theta)$ в геометрии Кречмана на длине волны $\lambda = 650$ нм. Аппроксимация экспериментальных зависимостей $R(\theta)$ оптической моделью позволила определить эффективные значения показателей преломления n_{eff} и коэффициентов поглощения k_{eff} полученных плёнок. Определено, что значения n_{eff} лежат в диапазоне 1,38–1,65, а $k_{\text{eff}} = 0,003\text{--}0,04$.

Сформовано наноструктури хвилевідного типу на основі плівки золота, що вкрита нанокompозитною плівкою пористого оксиду алюмінію, який містить наночастинки кремнію або германію. Пористі нанокompозитні плівки з профілем товщини, близьким до клина, одержано імпульсним лазерним осадженням в атмосфері аргону на підложжя, розташоване в площині цілі. Виміряні кутові залежності інтенсивності внутрішнього відбивання $R(\theta)$ в Кречмановій геометрії на довжині хвилі $\lambda = 650$ нм. Апроксимація експериментальних залежностей $R(\theta)$ оптичною моделлю уможливила визначити ефективні значення показників заломлення n_{eff} і коефіцієнтів поглинання k_{eff} одержаних плівок. Визначено, що значення n_{eff} лежать у діапазоні 1,38–1,65, а $k_{\text{eff}} = 0,003\text{--}0,04$.

The waveguide-type nanostructures based on porous aluminium-oxide nanocomposite film containing silicon or germanium nanoparticles formed on gold film are investigated. Porous nanocomposite films with the thickness profile close to the wedge are obtained by pulse-laser deposition in an argon

atmosphere on a substrate located within the plane of the target. The angular dependence of the intensity of internal reflection, $R(\theta)$, in the Krechman geometry at a wavelength $\lambda = 650$ nm is measured. The approximation of experimental dependences of $R(\theta)$ by the optical model allows determining the effective values of the refractive indexes, n_{eff} , and absorption coefficients, k_{eff} , of the films. As determined, the values of n_{eff} are in the range 1.38–1.65, and $k_{\text{eff}} = 0.003$ –0.04.

Ключевые слова: пористая нанокompозитная плёнка, Si/Ge наночастицы, импульсное лазерное осаждение в вакууме, плазмон-поляритонный резонанс.

(Получено 18 июня 2012 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Нанокompозиты — это как природные, так и искусственные материалы, свойства которых определяются составом нанокompозита, размерами и формой наночастиц (НЧ), степенью их упорядоченности и проч. Простейшими нанокompозитами являются островковые пленки на поверхностях и трехмерные пористые наноструктуры. Отличительными свойствами пористых сред являются меньшие значения показателя преломления и диэлектрической проницаемости по сравнению с объемным материалом, развитая поверхность, сравнительная простота формирования и др.

В монографии [1] отражены главные вопросы теории и экспериментальных исследований оптических и диэлектрических свойств нанокompозитов, в частности, основные методы и подходы к описанию взаимодействия электромагнитного излучения с нанокompозитами. Оптические свойства нанокompозитов на основе пористых систем рассмотрены в [2], в которой дан обзор результатов исследований линейных оптических свойств (двулучепреломления, дисперсии, дихроизма) полупроводников (пористый кремний, пористый фосфид галлия) и диэлектриков (пористый оксид алюминия), полученных электрохимическими методами и фотонно-кристаллических структур на основе этих пористых материалов.

Нанокompозитные структуры, содержащие нанокристаллы (НК) кремния или германия в оксидных матрицах (Al_2O_3 , SiO_x , GeO_x), благодаря квантово-размерным эффектам, эффектам нелинейной оптики, энергонезависимой памяти обладают новыми оптическими, люминесцентными и др. свойствами (см., например, обзоры [3–7]). Интерес к этим нанокompозитным структурам, именно на основе пористых оксидов, связан как с развитием представлений о физических процессах в них, так и с потребностью создания новых наноматериалов для сенсорных, фотонных и др. применений. Классическим примером таких пористых нанокompозитов являются

слои пористого кремния (por-Si), получаемого анодизацией. Высокая эффективность экситонной фотолюминесценции (ФЛ) в видимой области спектра при комнатной температуре обусловлена как формированием Si квантовых точек (КТ), так и пористым барьерным слоем SiO_x . Наряду с размерами Si НЧ, именно высокая пористость, достигающая 90%, определяет параметры экситонов, обуславливающих высокую интенсивность ФЛ в видимой спектральной области при комнатной температуре. Сенсорные возможности por-Si также связаны с его значительной пористостью (см. также, например, [8]).

Высокая чувствительность оптических сенсоров на основе пористого оксида алюминия (por- Al_2O_3), получаемого анодизацией, обусловлена их большой внутренней поверхностью и возможностью создания с их участием планарных структур, в которых выполняются условия распространения оптических мод [9, 10]. В этих работах были проанализированы и процессы внутри пор — адгезии, адсорбции и десорбции аналитов, способности к функционализации поверхности пор для чувствительности к специфическим биомолекулам и др.

Насколько нам известно, традиционные способы формирования пористых наноконпозитов на основе оксидов — анодизация. В наших предыдущих работах (см., например, [11–13]) разрабатывался метод импульсного лазерного осаждения (ИЛО) в атмосфере инертного газа для формирования пористых пленок оксидов (SiO_x , GeO_2 , Al_2O_3), содержащих наночастицы кремния, германия, золота, серебра. Были получены пленки пористых оксидов с Si(Ge) КТ, обладающие экситонной ФЛ в видимой области спектра при комнатной температуре и с Au(Ag) НЧ, демонстрирующие поверхностный локальный плазмонный резонанс в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Цель данной работы — определение эффективных значений оптических параметров пористых наноконпозитных пленок por- Al_2O_3 с Si(Ge) КТ в зависимости от условий их формирования методом ИЛО. Хотя в литературе значительное внимание уделено изучению оптических свойств наноконпозитов с НЧ полупроводников, но это в основном por-Si, соединения $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^V$. Даже определению эффективных значений оптических параметров «непористых» оксидов с Si(Ge) КТ посвящено немного работ (см., например, [14, 15]).

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для измерений формировали наноструктуры волноводного типа на основе пленки золота, на которую наносили наноконпозитную пленку por- Al_2O_3 с наночастицами Si или Ge. Пленки золота толщиной около 50 нм получены термическим испарением в вакууме на

стеклянные подложки марки Ф1 с адгезионным подслоем хрома толщиной 1–2 нм. Нанокompозитные пористые пленки Si(Ge) НЧ/por- Al_2O_3 получали методом ИЛО в вакууме в атмосфере аргона с давлением 6–15 Па из обратного низкоэнергетического потока частиц эрозионного факела. Мишень представляла собой кусочки алюминия и кремния (или германия) в соотношении по площади 1:1. Подложки с пленкой золота располагали в плоскости мишени. Луч лазера YAG:Nd³⁺, работающего в режиме модулированной добротности (длина волны 1.06 мкм, энергия в импульсе 0,2 Дж, длительность импульса 8 нс, их частота 25 Гц) сканировал мишень. Плотность энергии облучения — 20 Дж/см², время осаждения — 24 мин [11–13].

По данным рентгенофазного анализа пленки содержат аморфную фазу Al_2O_3 .

Методом сканирующей атомно-силовой микроскопии в режиме периодического контакта установлено, что пленки имеют форму близкую к форме клина с размерами от 450–500 нм до $\cong 100$ нм на длине 12 мм (см. рис. 1).

Методом кварцевого микровзвешивания [11] было показано, что пористость точек пленки, расположенных ближе к оси эрозионного факела выше, чем для точек более удаленных. Это связано с тем, что при формировании пленки из обратного потока частиц факела более крупные неправильной формы частицы осаждаются вблизи оси факела, более мелкие правильной формы — вдали.

Измерения угловой зависимости интенсивности внутреннего отражения $R(\theta)$ выполняли на спектрометре «Плазмон-6» в геометрии Кречмана на длине волны лазера $\lambda = 650$ нм, разработанном в Институте физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева НАН Укра-

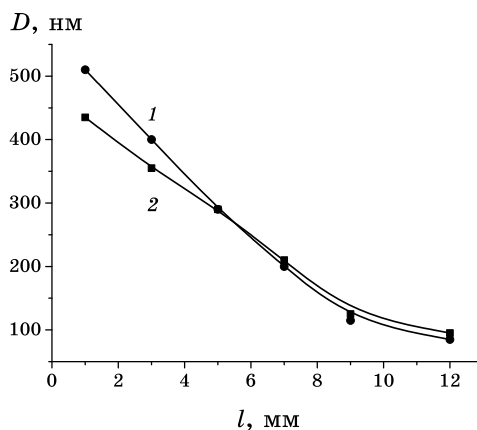


Рис. 1. Профиль толщины пленок Si НЧ/por- Al_2O_3 (кривая 1) и Ge НЧ/por- Al_2O_3 (кривая 2) по данным сканирующей атомно-силовой микроскопии.

ины [16]. Использовали стеклянную призму с показателем преломления $n = 1,515$. Оптический контакт с призмой осуществляли с помощью иммерсионной жидкости с таким же показателем преломления. Экспериментальные кривые $R(\theta)$ аппроксимировали оптической моделью волноводной структуры с использованием программной среды WinSpall 3.02 [17].

Для пленки золота определяли оптические параметры методом поверхностного плазмонного резонанса на этой же установке и были получены значения показателя преломления $n = 0,335$, показателя поглощения $k = 3,525$, толщина $d \approx 50$ нм. При определении эффективных значений оптических параметров и толщины пористых нанокomпозитных пленок использовали оптические параметры пленки золота, только несколько варьируя ее толщину, подразумевая, что параметры пленки золота остаются неизменными при нанесении на нее исследуемых пленок.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2 приведены экспериментальные и рассчитанные зависимости $R(\theta)$ для нескольких точек разной толщины пленок Si НЧ/ $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2, а, в) и Ge НЧ/ $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2, б, г) без введения в мишень золота (рис. 2, а, б) и с его введением в количестве по площади 1–2% (рис. 2, в, г). Аппроксимация экспериментальных кривых, рассчитанных в рамках оптической модели, позволяет определить эффективные оптические параметры рассматриваемых нанокomпозитных структур. Как следует из результатов анализа оптической модели системы, минимумы на кривых определяются первыми волноводными модами. Как видно из рис. 2, не смотря на то, что используется оптическая модель с плоскопараллельными границами раздела волноводной структуры, экспериментальные и рассчитанные кривые хорошо соответствуют друг другу. Из рисунка 2 следует, что с увеличением толщины точек пленки положения углов θ_{\min} смещаются в сторону больших значений. Обнаруживается их зависимость от введения золота в пленки кремния или германия.

Результаты расчета сведены в табл. Из таблицы видно, во-первых, что толщины пленок хорошо согласуются с величинами, полученными независимым методом (см. рис. 1). Во-вторых, значения эффективного показателя преломления n_{eff} лежат в диапазоне величин 1,38–1,65. На всех пленках с увеличением толщины клина значение n_{eff} уменьшается. С введением золота в мишень значения n_{eff} несколько изменяются. В-третьих, значение эффективного коэффициента поглощения для пленок, не содержащих золота, практически не зависит от толщины и лежит в диапазоне $k_{\text{eff}} = 0,003–0,01$. С введением даже такого малого количества золота значение

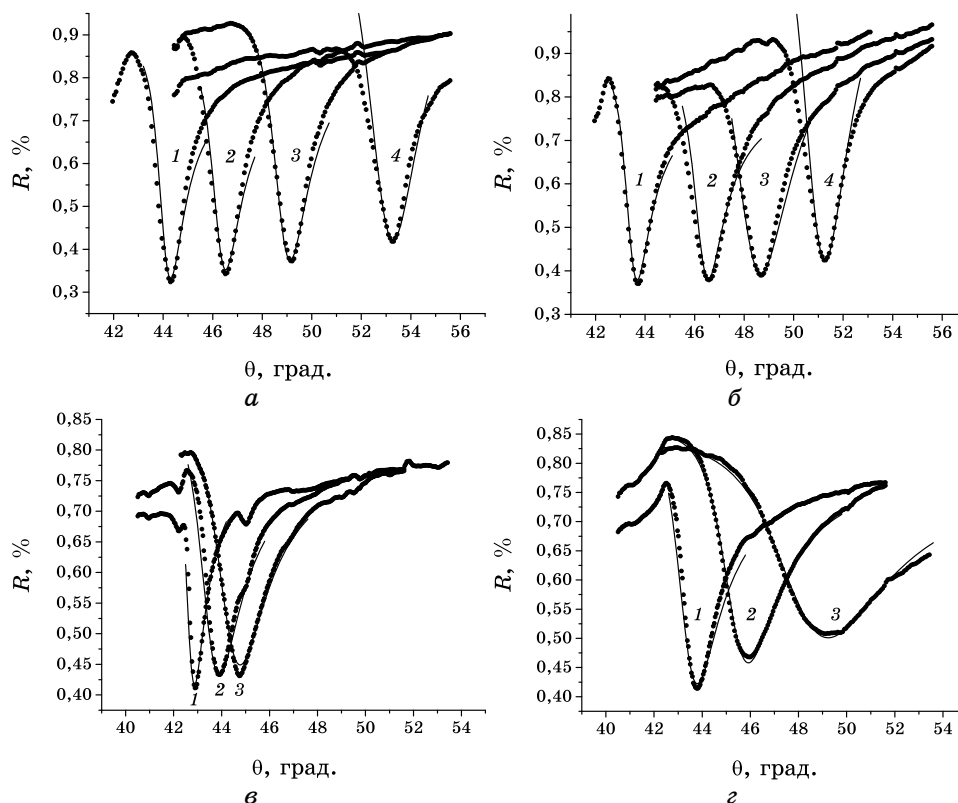


Рис. 2. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (сплошные линии) зависимости $R(\theta)$ для пленок Si НЧ/ $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ (а, в) и Ge НЧ/ $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ (б, г) без введения в мишень золота (а, б) и с его введением (в, г). Толщины пленок d , нм: а — 289 (1), 325 (2), 356 (3), 447 (4); б — 264 (1), 313 (2), 358 (3), 408 (4); в — 238 (1), 291 (2), 315 (3); г — 252 (1), 277 (2), 321 (3).

k_{eff} резко возрастало до 0,01–0,04.

Полученные значения показателя преломления являются эффективными значениями нанокompозитной структуры, содержащей несколько фаз: наночастицы оксидов алюминия, кремния, германия и поры. При введении 1–2% золота в мишень в эрозионном факеле присутствуют его атомы, ионы, малые нанокластеры. Малые значения рассчитанных n_{eff} пленок (до 1,65) определяются их высокой пористостью, связанной с осаждением из обратного низкоэнергетического потока частиц эрозионного факела в отличие от «непористых» пленок, получаемых при осаждении из прямого высокоэнергетического потока частиц. Уменьшение значения n_{eff} с увеличением толщины коррелирует с установленной большей пористостью более толстых участков пленок независимым методом

ТАБЛИЦА. Эффективные оптические параметры пленок Si(Ge) НЧ/por- Al_2O_3 .

Образец	d , нм	n_{eff}	k_{eff}
por- Al_2O_3	246,5–497	1,6–1,38	0,003–0,01
Si НЧ/por- Al_2O_3	289–447	1,54–1,45	0,004–0,01
Si НЧ/por- Al_2O_3 <Au>	238–315	1,65–1,48	0,01–0,02
Ge НЧ/por- Al_2O_3	264,5–408	1,59–1,46	0,004–0,01
Ge НЧ/por- Al_2O_3 <Au>	252–321	1,64–1,57	0,02–0,03

(см. выше). Действительно, для монокристаллического Al_2O_3 $n = 1,77$ при $\lambda = 632$ нм, для «непористой» аморфной пленки Al_2O_3 $n = 1,65$, а для структуры por- Al_2O_3 , полученной анодизацией в [10] $n_{\text{eff}} = 1,61$. Поэтому полученные значения n_{eff} до 1,6 для пленки por- Al_2O_3 , приведенные для сравнения в таблице, учитывая малые размеры зерен (до нескольких десятков нанометров), большую внутреннюю поверхность, представляются приемлемыми.

Как уже упоминалось, полученные пленки обладают эффективной экситонной ФЛ в видимой области спектра при комнатной температуре. Введение атомов золота приводило к увеличению интенсивности ФЛ за счет увеличения времени безызлучательной рекомбинации экситонов в Si(Ge) КТ. Механизм пассивации оборванных связей кремния, германия был связан с тем, что с одной стороны, атомы золота, обладая большой электроотрицательностью, отбирают электроны оборванной связи, а с другой стороны, с его ролью как катализатора процесса окисления кремния (германия). Эффективная экситонная ФЛ в видимой области спектра при комнатной температуре в Si(Ge) КТ наблюдается при размерах наночастиц меньше боровского радиуса экситона. Действительно, размеры Si(Ge) НЧ удовлетворяли этому требованию. Известно, что с уменьшением размеров наночастиц значение n уменьшается [14]. Хотя значения n для монокристаллического кремния, германия значительны, из-за малых размеров НЧ вклад их в значение n_{eff} нанокompозита мал. Показатели преломления оксидов кремния и германия соответственно 1,45 и 1,70 также невелики, мала и доля их прослойки между Si(Ge) НЧ и матрицей Al_2O_3 . Мал и показатель преломления поликристаллического золота $n = 0,33$. Все это в совокупности свидетельствует о достоверности установления значения n_{eff} для пористых нанокompозитных пленок Si(Ge) НЧ/por- Al_2O_3 , не превышающего 1,65.

Пленки por- Al_2O_3 прозрачны и значение их коэффициента поглощения малы ($k_{\text{eff}} = 0,003–0,01$). Значение k для Si и Ge НЧ крайне малы, поэтому в пленках с Si, Ge КТ значение k практически такое же. Но введение золота приводит к увеличению значения

k_{eff} до $k_{\text{eff}} = 0,02-0,04$, т.е. в 5–10 раз.

4. ВЫВОДЫ

В работе определены оптические параметры востребованных для нанотехнологии пористых нанокompозитных пленок $\text{por-Al}_2\text{O}_3$, содержащих Si(Ge) КТ. Их формирование методом ИЛО отличается нанесением из обратного низкоэнергетического потока частиц эрозийного факела, что определяет их высокую пористость и дисперсную структуру.

Сформированные волноводные структуры измерены в режиме полного внутреннего отражения в геометрии Кречмана. Аппроксимация экспериментальных угловых зависимостей отражения позволила определить, что значения эффективного показателя преломления лежат в диапазоне n_{eff} 1,38–1,65, уменьшаются с увеличением пористости пленок, а эффективные значения коэффициента поглощения составляют $k_{\text{eff}} = 0,003-0,04$.

Авторы благодарны О. С. Литвин за измерения профиля толщин пленок методом атомно-силовой микроскопии.

Работа была выполнена при поддержке проекта № 2.2.3.21 «Розробка лазерних методів формування плазмонних наноструктур» Государственной целевой научно-технической программы «Нанотехнології та наноматеріали» на 2010–2014 гг.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. Ф. Венгер, А. В. Гончаренко, М. Л. Дмитрук, *Оптика малих частинок і дисперсних середовищ* (Киев: Наукова думка: 1999).
2. Л. А. Головань, В. Ю. Тимошенко, П. К. Кашкаров, *УФН*, **177**, № 6: 619 (2007).
3. Y. Kanemitsu, *Phys. Rep.*, **263**: 1 (1995).
4. A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott, *J. Appl. Phys.*, **82**, No. 3: 909 (1997).
5. D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, and F. Koch, *phys. stat. sol. (b)*, **215**, No. 2: 871 (1999).
6. O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, *Surf. Sci. Rep.*, **38**: 1 (2000).
7. Yu. V. Kryuchenko and A. V. Sachenko, *Physica E*, **14**, No. 3: 299 (2002).
8. J. J. Saarinen, S. M. Weiss, P. M. Fauchet, and J. E. Sipe, *Optics Express*, **13**, No. 10: 3754 (2005).
9. К.-Н. А. Lau, L.-S. Tan, K. Tamada, M. S. Sander, and W. Knoll, *J. Phys. Chem. B*, **108**, No. 30: 10812 (2004).
10. A. G. Koutsioubas, N. Spiliopoulos, D. Anastas-Sopoulos, A. A. Vradis, and G. D. Priftis, *J. Appl. Phys.*, **103**, No. 9: 094521 (2008).
11. Ю. В. Ушенин, Р. В. Христосенко, А. В. Самойлов, Ю. С. Громовой, Э. Б. Каганович, Э. Г. Манойлов, С. А. Кравченко, Б. А. Снопко, *Оптоэлектро-*

- ника и полупроводниковая техника, вып. 46: 33 (2011).
12. А. В. Саченко, І. О. Соколовський, Е. Б. Каганович, Е. Г. Манойлов, *УФЖ*, **51**, № 8: 800 (2006).
 13. Э. Б. Каганович, Э. Г. Манойлов, Е. В. Бегун, *Физ. техн. полупровод.*, **41**, вып. 2: 177 (2007).
 14. Т. Хасанов, А. С. Мардежов, С. Г. Яновская, Г. А. Качурин, О. Kaitasov, *Оптика и спектроскопия*, **90**, № 6: 924 (2001).
 15. Д. В. Марин, Е. Б. Горохов, А. Г. Борисов, В. А. Володин, *Оптика и спектроскопия*, **106**, № 3: 494 (2009).
 16. Є. Ф. Венгер, С. А. Зиньо, Є. П. Мацас, А. В. Самойлов, Ю. В. Ушенін, Р. В. Христосенко, Ю. М. Ширшов, *Тези доповідей науково-практичної конференції «СЕНСОР-2007»* (Одеса, Україна: 2007), с. 111.
 17. http://www.mpip-mainz.mpg.de/~johanns/ak_knoll_Software.htm