

УДК 533.951

PACS 73.50.-h, 73.61.-r, 78.20.-e, 36.40.Gk

## СТРУКТУРА ТА ОПТИЧНІ СПЕКТРИ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛІВОК СРІБЛА

І. Болеста<sup>1</sup>, А. Бородчук<sup>1</sup>, О. Кушнір<sup>1</sup>,  
І. Сиворотка<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Львівський національний університет імені Івана Франка  
вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна  
e-mail: alex.kuschnir@gmail.com*

<sup>2</sup> *Науково-виробниче підприємство “Карат”  
вул. Стрийська, 202, 79031 Львів, Україна*

Методом мікроскопії атомних сил та оптичної спектроскопії досліджено структуру, спектри пропускання та відбивання ультратонких плівок срібла з масовою товщиною  $d_m = 1,0\text{--}1,8$  нм, нанесених на скляну поверхню. Встановлено, що в зазначеному діапазоні  $d_m$  основними елементами структури плівок є металічні кластери, форма яких близька до еліпсоїдів обертання. Визначено розміри осей і співвідношення  $c/a$  залежно від  $d_m$ . В оптичних спектрах виявлено широку смугу поглинання в області 2,2..3,3 еВ, положення максимуму якої зміщується в низькоенергетичну область зі зростанням  $d_m$ . Ця смуга неелементарна — виявлено існування принаймні двох її компонент. Поглинання ультратонких плівок пов'язується з плазмонним поглинанням у металічних кластерах еліпсоїдальної форми, а наявність двох компонент — з розщепленням смуги плазмонного резонансу внаслідок відхилення форми частинок від сферичної. За “ $\epsilon$ -методом” розраховано залежність величини розщеплення  $\Delta E$  від співвідношення осей  $c/a$ . Порівнюючи експериментально отримані значення величини розщеплення  $\Delta E$  із розрахованими, визначено значення  $c/a$ . З апроксимації експериментального спектра поглинання імпедансною моделлю оцінено внесок до затухання діелектричної функції, зумовлений розсіянням електронів на поверхні кластерів.

**Ключові слова:** ультратонкі плівки срібла, спектри поглинання, поверхневий плазмонний резонанс, АСМ топологія.

Останніми роками інтенсивно досліджуються локалізовані поверхневі плазмони (або просто плазмони), що є збудженими світловою хвилю коливаннями електронів провідності у металевих кластерах. У наночастинках заданої форми плазмони можуть існувати тільки на фіксованих частотах, які називають частотами

плазмонного резонансу. Історично першими експериментально та теоретично досліджували плазмонні резонанси на металічних кластерах сферичної форми [1,2]. Згодом були виявлені плазмони, локалізовані на порожнинах у металі — внутрішні локалізовані плазмони [3–6]. Плазмонні коливання виникають також на плоских та одновимірних межах між металом та діелектриком, які називають поверхневими плазмонами. Вони наявні лише в області прозорості металу і є сильно просторово локалізовані на оптичних частотах [8].

Ультратонкі металеві плівки з доперколяційною структурою, які містять провідну (метал) та діелектричну (порожнини) фази, можна розглядати як нанорозмірні метал-діелектричні композити, в яких можуть існувати локалізовані на металевих кластерах плазмони.

Можливість одержання плівок з різним ступенем заповнення металічної фази, залежність структури від технології їх отримання, роблять ультратонкі плівки перспективними об'єктами для вивчення механізмів взаємодії світла з вільними носіями струму в нанометалічних кластерах. Тому в даній роботі досліджується структура та оптичні спектри ультратонких плівок срібла.

Плівки отримувалися методом термічного напилювання металу зі швидкістю 0,010–0,016 нм/с на скляні підкладки у вакуумі  $\sim 10^{-6}$  Торр при  $T = 290$  К. У різних технологічних циклах були напилені срібні плівки з масовою товщиною  $d_m = 1,0$ – $1,8$  нм, яка контролювалася в процесі напилення за допомогою кварцового вібратора. Товщини досліджуваних плівок були значно меншими від перколяційних, які, згідно з даними дослідження класичного розмірного ефекту, складають  $\sim 20$  нм [9]. В таких плівках існують, головню, ізольовані кластери, відстань між якими перевищує їхні розміри.

Структуру поверхні плівок досліджували за допомогою атомно-силового мікроскопа “NT-MDT Solver Pro 47” та знімали в напівконтактному режимі з використанням зонда NSG 10, з радіусом заокруглення  $\sim 10$  нм. З метою отримання числових характеристик елементів структури плівок ми проводили зрізи топології поверхні за алгоритмом автоматичного вибору висоти зрізу [7]. Це дозволило легко виділити межі частинок на зображенні, встановити їхню форму та визначити геометричні параметри. Для збільшення точності дані з топології, отриманої в різних місцях плівки, усереднювалися за ансамблем.

Спектри пропускання та відбивання вимірювалися за допомогою двохпроменевого спектрофотометра “Shimadzu UV-3600” в діапазоні 1,38–4,96 еВ (250–900 нм) з кроком 0,2 нм і спектральною шириною щілини 2,0 нм. Джерелом світла служила галогенова лампа, а детектором — фотопомножувач. Спектри відбивання вимірювалися з використанням приставки “ASR-3105” повного дзеркального відбиття при куті падіння  $5^\circ$ .

На рис. 1, а наведено тривимірне зображення площею  $3 \times 3$  мкм плівки срібла з масовою товщиною  $d_m = 1,1$  нм, а на рис. 1, б — його перетин площиною на висоті  $h \approx 15$  нм. З рис. 1, б видно, що плівка формується окремими металічними кластерами, форму яких з хорошим наближенням можна вважати еліпсоїдальною. Вісь  $c$  еліпсоїда, розміщена в площині рисунка (вставка на рис. 1, б) визначалася, як половина найбільшої відстані  $L$  між елементами зображення, що належать одному кластеру. Вісь  $a$  є перпендикулярною до площини

рисунка і є рівною максимальній висоті, що належить даному кластеру, відносно площини зрізу. Значення осі  $b$  розраховувалося з площі  $S$  перерізу еліпсоїда  $b = l/2 = 2S/\pi L$ . Визначався також  $d_{ek}$  як діаметр круга площа якого дорівнює площі перетину еліпсоїда  $S$ .

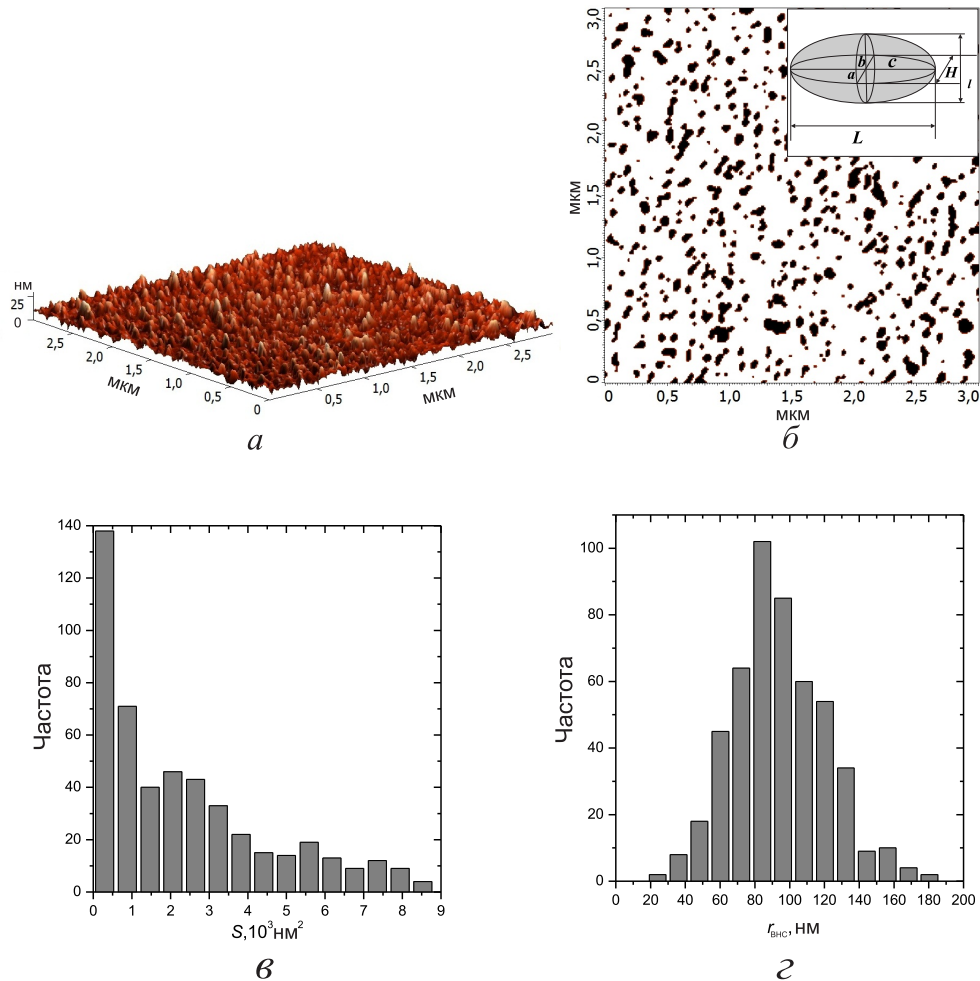


Рис. 1. АСМ топологія плівки срібла  $d_m = 1,1 \text{ нм}$  (а), виділені частинки для обрахунку статистики (б) та гістограми розподілу частинок за площами (в) та за відстанями (з) до найближчого сусіда

На рис. 1, в зображена гістограма розподілу частинок за площею  $S$ . За результатами обробки зображення встановлено, що значення  $l$  та  $H$  приблизно рівні між собою для всіх плівок (наприклад, для плівки  $d_m = 1,1 \text{ нм}$   $l = 28 \text{ нм}$  та  $H = 30 \text{ нм}$ ), тому форму частинок можна наближено вважати сфероїдальною. У такому випадку інформативною величиною є співвідношення між осями

$c/a = L/l$ ; ( $a = b$ ), яке для досліджуваних плівок розміщене в межах 1,39–1,55 (табл. 1). В цій же таблиці наведені значення еквівалентного діаметра для плівок різної масової товщини. На рис. 1, 2 наведено гістограму розподілу відстаней між кластерами ( $r_{\text{внс}}$ ), які визначалася, як найменші відстані між сусідніми частинками. Отримане середнє значення  $r_{\text{внс}} = 96$  нм для даної плівки. Отже,  $r_{\text{внс}} > d_{\text{ек}}$ , з чого робимо висновок, що кластери можна вважати ізольованими, а взаємодія між ними є несуттєвою.

На рис. 2 наведені спектри поглинання плівок Ag, розраховані за формулою  $A = 1 - R - T$ , де  $R$ ,  $T$  — експериментально виміряні спектри коефіцієнтів відбивання та пропускання, відповідно. У спектрі спостерігається широка смуга в області 4,0–1,4 еВ, максимум якої зміщується від 2,75 до 2,51 еВ при збільшенні  $d_m$  від 1 до 1,8 нм.

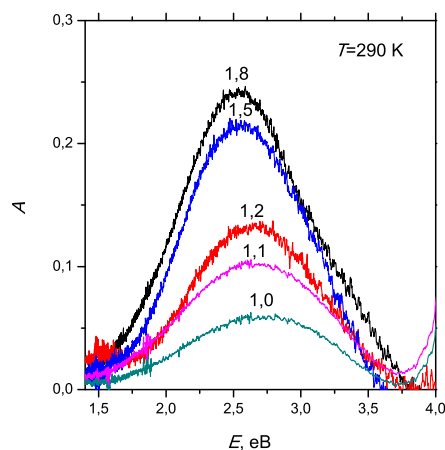


Рис. 2. Спектри поглинання ультратонких плівок срібла. Масова товщина плівок вказана числами біля відповідних кривих

Комп'ютерною обробкою спектрів встановлено, що експериментальна смуга поглинання не описується однією кривою Гауса чи Лоренца, а для її покриття необхідно використати принаймні дві функції. На рис. 3 показано апроксимацію експериментального спектра поглинання плівки з  $d_m = 1,2$  нм двома функціями Лоренца, якими, згідно з імпедансною моделлю [11], описується спектральна залежність плазмонного поглинання. Ці дані свідчать про те, що смуга поглинання ультратонких плівок є неелементарною і містить принаймні дві компоненти: високоенергетичну в області 2,9–3,3 еВ та низькоенергетичну — 2,4–2,5 еВ. Півширини відповідних смуг змінюються в діапазоні 0,8–1,0 еВ. Величина розщеплення залежить від  $d_m$  та змінюється в межах  $\Delta E = 0,43$ –0,57 еВ.

Зіставлення отриманих результатів зі спектрами нанорозмірних кластерів срібла [1,2,10] дає підстави пов'язати спостережувану смугу поглинання з поверхне-

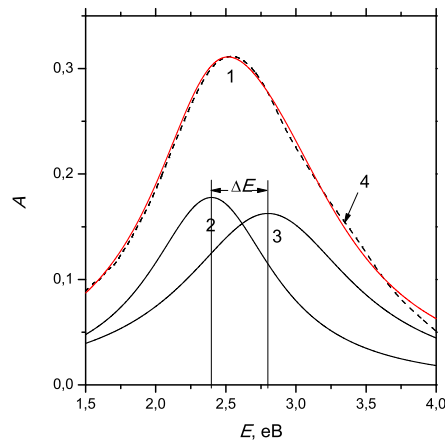


Рис. 3. Апроксимація експериментального спектра (крива 1) плівки  $d_m = 1,5$  нм двома функціями Лоренца (криві 2, 3); кривою 4 зображено суперпозицію кривих 2 та 3

вим плазмонним резонансом вільних електронів у сфероїдах, які, згідно з даними АСМ, є головними структурними одиницями плівок. У цій моделі розщеплення смуги на дві компоненти свідчить про існування двох плазмонних мод, що притаманні сфероїдам [1, 2]. Низькоенергетичне зміщення максимуму спектрального положення смуг зі збільшенням масової товщини пов'язується з ростом розмірів кластерів, а значна півширина смуг обумовлена їхнім неоднорідним розширенням внаслідок вкладу у поглинання кластерів різних розмірів (див. рис. 1, в).

На рис. 4 наведено розраховану «ε-методом» [12] залежність величини розщеплення смуги плазмонного поглинання від співвідношення осей сфероїда  $c/a$ . Встановлено, що така залежність є однаковою для сфероїдів різних розмірів. Із співставлення експериментально визначеної величини розщеплення  $\Delta E$  з розрахованою «ε-методом» визначено співвідношення осей еліпсоїда  $c/a$  (табл. 1). Як видно з табл. 1, значення  $c/a$ , визначені з оптичного розщеплення смуг поглинання та за допомогою мікроскопічних досліджень  $L/l$ , добре корелюють між собою.

У рамках імпедансної моделі [11] отримано такий вираз для спектральної залежності поглинання  $A$   $l$ -тої плазмонної моди у кластерах срібла:

$$A = \frac{4\gamma_r\gamma_{rl}}{(\omega_l - \omega)^2(\gamma_l + \gamma_{rl})^2}, \quad (1)$$

де  $\omega_l$  — частота  $l$ -ої плазмонної моди,  $\gamma_l$  — коефіцієнт загасання  $l$ -ої моди, обумовлений усіма процесами, крім радіаційного, яке характеризується коефіцієнтом  $\gamma_{rl}$ .

Резонансне поглинання, що спостерігається в області 2,48–3,10 еВ зумовлене збудженням фундаментальної плазмонної моди  $l=1$ , оскільки для срібла плазмонні моди вищого порядку спостерігаються при енергіях більших, ніж 3,0 еВ [14].

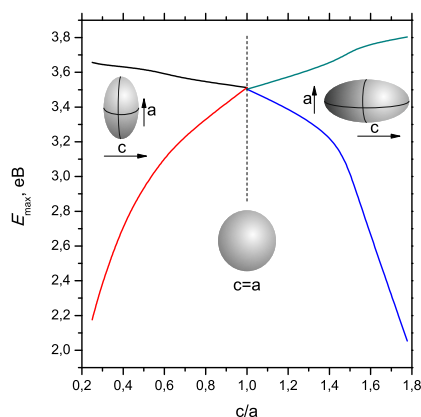


Рис. 4. Залежність положення максимумів поглинання плазмонних мод сфероїда від співвідношення між його осями для частинки з еквівалентним діаметром 30 нм

Апроксимація експериментального спектра в моделі (1) дає можливість отримати числові значення загального  $\gamma$  та радіаційного  $\gamma_r$  загасання (табл. 2). Проаналізуємо детальніше отримані значення цих параметрів. Діелектричну функцію срібла для видимого діапазону описують моделлю Друде [14]:

$$\epsilon_m = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\gamma_\infty\omega)} \quad (2)$$

де  $\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n^2}{\epsilon_0 m}}$  — плазмонна частота (для срібла  $\omega_p = 9,28$  еВ [12]),  $e$ ,  $m$  — заряд і маса електрона, а  $\gamma_\infty$  — феноменологічна константа, що описує згасання діелектричної функції.

У класичній теорії  $\gamma_\infty$  обумовлюється електрон-електронними ( $\nu_{ee}$ ), електрон-фононними ( $\nu_{ep}$ ) зіткненнями та зіткненнями електронів з дефектами кристалічної ґратки ( $\nu_{ed}$ ):

$$\gamma_\infty = \nu_{ee} + \nu_{ep} + \nu_{ed}, \quad (3)$$

Табл. 1. Геометричні параметри частинок срібла, оцінені зі спектрів і топології плівок

$d_m$ , нм	$d_{ek}$ , нм	$R$ , нм	$L/l$	$c/a$
1,0	37	37	1,39	1,40
1,1	40	42	1,42	1,41
1,2	41	46	1,44	1,43
1,5	42	35	1,43	1,45
1,8	45	43	1,55	1,51

Табл. 2. Значення загального та радіаційного загасання та положення максимуму поглинання для плівок з різною масовою товщиною

$d_m$ , нм	Положення максимуму, еВ	$\gamma_r(1)$ , еВ	$\gamma_r(2)$ , еВ	$\gamma(1)$ , еВ	$\gamma(2)$ , еВ
1,0	2,73	0,390	0,370	0,039	0,049
1,1	2,67	0,416	0,374	0,061	0,082
1,2	2,64	0,426	0,380	0,083	0,119
1,5	2,55	0,355	0,350	0,034	0,039
1,8	2,53	0,400	0,338	0,078	0,101

причому, чутливий до реальної структури плівок доданок  $\nu_{ed}$  “відповідає” за розкид літературних даних  $\varepsilon_m(\omega)$  для срібла [14, 15]. Найменше значення константи  $\gamma_\infty = 0,021$  еВ було отримано в роботі [14] для тонких ( $\sim 34$  нм) плівок срібла з великою площею зерен.

Отримані в результаті апроксимації спектра поглинання значення  $\gamma$  є істотно більшими (табл. 2). Це пов'язано з додатковим внеском у  $\gamma$  процесу розсіювання електронів на поверхні кластерів розміром  $R$  [13, 16]:

$$\gamma(R) = \gamma_\infty + \frac{1}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \frac{v_F}{R}, \quad (4)$$

де  $v_F$  — фермі-швидкість електронів, значення якої для срібла є  $1,39 \cdot 10^6$  м/с. Використовуючи експериментальні значення  $\gamma$  зі співвідношення (4), можна оцінити розміри кластерів  $R$  для кожної плівки, які за своїм фізичним змістом відповідають  $d_{ek}$  (табл. 1).

Проаналізуємо отримане з апроксимації спектрів поглинання значення коефіцієнтів радіаційного загасання  $\gamma_r$  (табл. 2). У загальному випадку  $\gamma_r$  оцінюємо зі співвідношення [17]:

$$\gamma_r = \frac{\Delta\lambda\omega_0}{2\pi c}, \quad (5)$$

де  $\omega_0$  — резонансна частота смуги,  $\Delta\lambda$  — її півширина. Оцінка  $\gamma_r$  за формулою (5) дає значення  $\gamma_r \approx 0,6\text{--}1,0$  еВ, які суттєво перевищують отримані з імпедансної моделі 1 величини коефіцієнтів радіаційного загасання (табл. 2). Однією з причин такої невідповідності може бути завищене експериментальне значення півширини смуги  $\Delta\lambda$  внаслідок її неоднорідного розширення.

Отже, у статті показано, що в області масових товщин, які не перевищують 2 нм, основними структурними елементами ультратонких плівок срібла є металічні кластери з формою, близькою до сфероїдальної, і визначено їхні геометричні параметри. У спектрах поглинання виявлена неелементарна смуга, що складається з двох компонент, яка пов'язується з поверхневим плазмонним резонансом на кластерах, що мають форму еліпсоїдів обертання. З величини розщеплення смуги поглинання отримані значення відхилення форми частинок від сферичної, які добре корелюють з даними АСМ. За допомогою моделі [11] оцінено розміри кластерів,

які добре співпадають з ефективним діаметром частинок  $d_{ek}$ , визначеним АСМ-методом. Оцінено вклад у затухання діелектричної функції розсіяння електронів на поверхні кластерів. Наведені результати свідчать про інформативність оптичних методів для дослідження процесів взаємодії електромагнітного випромінювання з вільними носіями заряду в метал-діелектричних наноструктурах.

1. *Борен К.* Поглощение и рассеяние света малыми частицами / К. Борен, Д. Хафмен. – М. : Мир, 1986. – 664 с.
2. *Kreibig U.* Optical properties of metal clusters / U. Kreibig, M. Vollmer. – Berlin : Springer, 1995. – 552 с.
3. *Coyle S.* Confined Plasmons in Metallic Nanocavities / S. Coyle, M. C. Netti, J. J. Baumberg et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – V. 87. – P. 176801 [4 pages].
4. *Teperik T. V.* Void plasmons and total absorption of light in nanoporous metallic films / T. V. Teperik, V. V. Popov, F. J. Garcia de Abajo // *Phys. Rev. B* – 2005. – Vol. 71. – P. 085408 [9 pages].
5. *Попов В. В.* Фотонные зоны поглощения в спектрах нанопористых металлических пленок / В. В. Попов, Т. В. Теперик, F. J. Garcia de Abajo // *ФТТ* – 2007. – Т. 49. – С. 1206–1209.
6. *Teperik T. V.* Radiative decay of plasmons in a metallic nanoshell / T. V. Teperik, V. V. Popov, F. J. Garcia de Abajo // *Phys. Rev. B* – 2004. – Vol. 69. – P. 155402 [7 pages].
7. *Вудс Р.* Цифровая обработка изображений / Р. Вудс, Р. Гонсалес. – М. : Техносфера, 2006. – 1072 с.
8. *Shubin V. A.* Local electric and magnetic fields in semicontinuous metal films: Beyond the quasistatic approximation / V. A. Shubin, A. K. Sarychev, J. P. Clerc, V. M. Shalaev // *Phys. Rev. B* – 2000. – Vol. 62. – P. 11230–11244.
9. *Бородчук А. В.* Вплив субатомних підшарів сурми на металізацію плівок срібла та міді / А. В. Бородчук, О. Б. Дорош, З. В. Стасюк // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз.* – 2000. – Т. 33. – С. 328–332.
10. *Vargas W. E.* Collective response of silver islands on a dielectric substrate when normally illuminated with electromagnetic radiation / W. E. Vargas, D. E. Azofeifa, N. Clark, X. Marquez // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2008. – Vol. 41. – P. 025309 [9 pages].
11. *Teperik T. V.* Total resonant absorption of light by plasmons on the nanoporous surface of a metal / T. V. Teperik, V. V. Popov, F. J. Garcia de Abajo // *ФТТ* – 2005. – Vol. 47. – P. 172–175.
12. *Климов В. В.* Наноплазмоника / В. В. Климов – М. : Физматлит, 2010. – 480 с.
13. *Hilger A.* Silver nanoparticles deposited on dielectric Surfaces / A. Hilger, M. Tenfelde, U. Kreibig // *Appl. Phys. B* – 2001. – Vol. 73. – P. 361–372.
14. *Johnson P. B.* Optical Constants of the Noble Metals / P. B. Johnson, R. W. Christy // *Phys. Rev. B* – 1972. – Vol. 6. – P. 4370–4379.
15. *Smith J. B.* Frequency dependence of the optical relaxation time in metals / J. B. Smith, H. Ehrenreich // *Phys. Rev. B* – 1982. – Vol. 25. – P. 923–930.



16. *Pinchuk A. V.* Optical properties of metallic nanoparticles: influence of interface effects and interband transitions / A. V. Pinchuk, U. Kreibig, A. Hilger // *Surf. Sci.* – 2004. – Vol. 557. – P. 269–280.
17. *Фейнман Р.* Фейнмановские лекции по физике. Т. 3 / Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс. – М. : Мир, 1977. – 440 с.

## STRUCTURE AND OPTICAL SPECTRA OF ULTRATHIN SILVER FILMS

**I. Bolesta<sup>1</sup>, A. Borodchuk<sup>1</sup>, O. Kushnir<sup>1</sup>,  
I. Syworotka<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Ivan Franko National University of Lviv  
Dragomanov str., 50, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: alex.kuschnir@gmail.com*

<sup>2</sup> *Scientific Research Company “CARAT”  
Stryiska str., 202, 79031 Lviv, Ukraine*

Using the atomic-force microscopy and optical microscopy techniques, we study the structure and the absorption and reflection spectra of ultra-thin silver films (the mass thicknesses of 1.0..1.8 nm) deposited on a glass substrate. It is shown that, in the interval of  $d_m$  under test, the main structural components of the films are metal clusters, the shape of which is close to that of ellipsoid of revolution. The lengths of the axes and the ratio  $c/a$  are determined depending on  $d_m$ . The optical spectra reveal a broad absorption band located in the region of 2.2..3.3 eV, whose peak position shifts towards the low-energy region with increasing  $dm$ . The band is non-elementary and consists of at least two components. The absorption of the ultra-thin films is associated with plasmon absorption by the metallic clusters of ellipsoidal shape, while the existence of the two components is linked to splitting of plasmonic resonance as a result of deviation of the particle shapes from a spherical one. Using a “ $\varepsilon$ -method”, the splitting value  $\Delta E$  is calculated depending on the  $c/a$  ratio. Having compared the experimental  $\Delta E$  values with the calculated ones, we have estimated the  $c/a$  ratio basing on the optical data. Performing approximation of the experimental absorption spectra in the frame of impedance model, we have evaluated the contribution to the dielectric function decay, which is related to scattering of electrons by the surface of clusters.

**Key words:** ultra-thin silver films, absorption spectra, surface plasmon resonance, AFM-topology

**СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ  
УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК СЕРЕБРА****И. Болеста<sup>1</sup>, А. Бородчук<sup>1</sup>, А. Кушнір<sup>1</sup>,  
И. Сиворотка<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Львовский национальный университет имени Ивана Франко  
ул. Драгоманова, 50, 79005 Львов, Украина  
e-mail: alex.kuschnir@gmail.com*

<sup>2</sup> *Научно-производственное предприятие "Карат"  
ул. Стрийская, 202, 79031 Львов, Украина*

Методом микроскопии атомных сил и оптической спектроскопии исследована структура, спектры пропускания и отражения ультратонких пленок серебра с массовой толщиной  $d_m = 1,0\text{--}1,8$  нм, нанесенных на стеклянную поверхность. Установлено, что в указанном диапазоне  $d_m$  основными элементами структуры пленок являются металлические кластеры, форма которых близка к эллипсоидам вращения. Определены размеры осей и соотношения  $c/a$  в зависимости от  $d_m$ . В оптических спектрах обнаружена широкая полоса поглощения в области 2,2..3,3 эВ, положение максимума которой смещается в низкоэнергетическую область с ростом  $d_m$ . Эта полоса неэлементарна — обнаружено существование по крайней мере двух ее компонент. Поглощение ультратонких пленок связывается с плазмонным поглощением в металлических кластерах эллипсоидальной формы, а существование двух компонент — с расщеплением полосы плазмонного резонанса вследствие отклонения формы частиц от сферической. С помощью "ε-метода" рассчитана зависимость расщепления  $\Delta E$  от соотношения осей  $c/a$ . Сравнивая экспериментально полученные значения величины расщепления  $\Delta E$  с рассчитанными, определено значение  $c/a$ . Из аппроксимации экспериментального спектра поглощения импедансной моделью оценен вклад в затухание диэлектрической функции, обусловленный рассеянием электронов на поверхности кластеров.

**Ключевые слова:** ультратонкие пленки серебра, спектры поглощения, поверхностный плазмонный резонанс, АСМ топология

Статтю отримано: 30.05.2011  
Прийнято до друку: 14.07.2011