

DOI: <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2023.12.7>

УДК: 535.016

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЕРХТОНКИХ ПЛЕНОК Pd И Pt НА КВАРЦЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ И НА ПЛЕНКАХ ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА

Д.П. Куликова,^{1,2} А.С. Бабурин,^{1,3} А.Ш. Амирасланов,³ Е.С. Лотков,^{1,3}
А.А. Пухов,⁴ И.А. Родионов,^{1,3} А.В. Барышев,¹ А.В. Дорофеев^{1,4,5}

¹ ВНИИА им. Н.Л. Духова,
127055, Москва, ул. Суцеская, 22

² Физический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские Горы, 1

³ НОЦ ФМН, МГТУ им. Н.Э. Баумана,
105082, Москва, Рубцовская набережная, 2/18

⁴ ИТПЭ РАН,
125412, Москва, ул. Ижорская, 13, стр. 6

⁵ ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН,
125009, Москва, ул. Моховая, 11, корп. 7

Статья поступила в редакцию 6 октября 2023 г.

Аннотация. На основании эллипсометрических спектров и спектров пропускания определены оптические параметры пленок палладия и платины. Пленки Pd и Pt имели толщину 5-7 нм и исследовались как на чистой SiO₂ подложке, так и на пленках триоксида вольфрама WO₃. Несмотря на предельно малые толщины, параметры большинства пленок удалось хорошо описать изотропной диэлектрической проницаемостью. Интересной особенностью оказалось то, что пленки, нанесенные непосредственно на SiO₂ подложку, имели положительную (а не отрицательную, характерную для металла) действительную часть эффективной диэлектрической проницаемости, тогда как нанесенные на WO₃ пленки проявляли металлические свойства для неотожженных пленок и свойства, характерные для металл-диэлектрических композитов, для пленок, прошедших отжиг (часть пленок, отожженных при 300°C в аргоне, сохранили металлические свойства).

Ключевые слова: газовые сенсоры, оптические наноструктуры, газохромные оксиды, триоксид вольфрама.

Финансирование: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-19-00138).

Автор для переписки: Дорофеенко Александр Викторович, adorofeenko@itae.ru

Введение

В последнее время уделяется большое внимание исследованию оптических свойств металлических пленок толщиной менее 10 нм – так называемых сверхтонких пленок. Эти пленки интересны как широкополосные поглотители излучения [1-3], катализаторы в сенсорах водорода [4-10] и т.д. При этом важно как адекватное электродинамическое описание сверхтонких пленок [11-13], так и технологические методы изготовления таких пленок [14, 15]. В частности, важно формирование пленки благородного металла с малыми оптическими потерями, низкой шероховатостью (среднегеометрическое значение шероховатости меньше 1 нм) без использования вспомогательных (адгезионных) поглощающих слоев [16].

Созданные авторами данной работы технологии осаждения позволяют получать: сверхтонкие ультрагладкие монокристаллические пленки металлов на согласованных подложках [17]; поликристаллические пленки металлов с высоким аспектным отношением размера кристаллитов к толщине пленки (выше чем 3:1), что обеспечивает их малую шероховатость и высокие оптические характеристики даже на несогласованных и аморфных подложках; а также сверхтонкие пленки без использования дополнительных адгезионных слоев [18]. В литературе до сих пор не встречается работ по оптимизации параметров нанесения сверхтонких слоев катализаторов (платина, палладий). Следовательно, отработка технологии формирования каталитического слоя потребует дополнительных экспериментальных исследований механизмов катализа процессов сорбции H_2 при использовании слоев Pt и Pd.

В данной работе сообщается о нанесении сверхтонких слоев платины и палладия. Оптические свойства этих пленок определены с помощью измерений спектров эллипсометрии и пропускания, получено хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных.

1. Изготовление образцов и измерение их оптических характеристик

Оптические свойства сверхтонких пленок сильно зависят от метода их нанесения, поэтому важно было выработать метод, дающий воспроизводимые результаты. Кроме того, свойства пленок сильно зависят от материала, с которым граничит пленка. В рамках этих исследований были изготовлены пленки платины и палладия номинальной толщиной 5-7 нм. Часть пленок наносилась непосредственно на кварцевую подложку, часть – на пленки триоксида с толщинами 80, 150, 500 нм. Изучались пленки, отожженные при 300 и 600 °С в аргоне, а также не подвергнутые отжигу.

Платина и палладий являются тугоплавкими металлами с температурами плавления, соответственно, 1768 °С и 1554 °С. Первоначально для их осаждения необходимо было выбрать тигель для электронно-лучевого испарения. Наиболее часто встречающимися в литературе вариантами являются тигли из графита, меди, вольфрама или испарение непосредственно из кассеты электронно-лучевого испарителя. Были сравнены варианты с испарением из медного тигля и из кассеты электронно-лучевого испарителя. Установлено, что процесс испарения из кассеты является наиболее стабильным. В итоге процессы проводились с испарением из кассеты.

Пленки триоксида вольфрама осаждались методом электронно-лучевого испарения. При проведении отработки процесса осаждения WO_3 варьировались скорость нанесения и рабочее давление (поток напускаемого газа). Целью было получение минимального оптического поглощения (до значений, меньших чувствительности эллипсометрических исследований), а также правильной стехиометрии и, соответственно, показателя преломления, стремящегося к значениям для объемного материала ($n > 1.8$ для λ в диапазоне 400 – 900 нм).

При нанесении пленок металлов (Pd, Pt) наилучшими параметрами осаждения, позволившими получить требуемые оптические характеристики без нагрева подложки и ионного ассистирования, оказались: скорость осаждения $r = 0.5$ нм/с и рабочее давление $p = 5 \times 10^{-3}$ Па.

В процессе определения эффективной диэлектрической проницаемости пленок катализатора были использованы спектры показателей преломления подложки и слоя WO_3 , полученные, соответственно, из паспорта подложки и из результатов, опубликованных нами ранее в работе [18].

Экспериментальное изучение оптических свойств пленок проводилось с помощью эллипсометра (V-VASE Woollam, США) и двухлучевого спектрофотометра (UV-3600 Plus, Shimadzu, Япония). Были измерены спектры эллипсометрических параметров и спектры пропускания в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах.

2. Оптические свойства пленок Pd

Оптические параметры металлических пленок (ε' и ε'' , зависящие от длины волны) определялись по результатам измерений спектра коэффициента пропускания T по нормали, а также эллипсометрических спектров ψ , Δ под тремя углами: 45, 60, 75 °. Одновременное совмещение этих 7 спектров путем подбора двух величин (ε' , ε'') обеспечивало достоверность полученных результатов. Для восстановления оптических параметров из экспериментальных данных использовалась программа, созданная авторами.

Сначала рассмотрим результаты определения диэлектрической проницаемости пленок Pd, нанесенных *непосредственно на кварцевую подложку* (рис. 1).

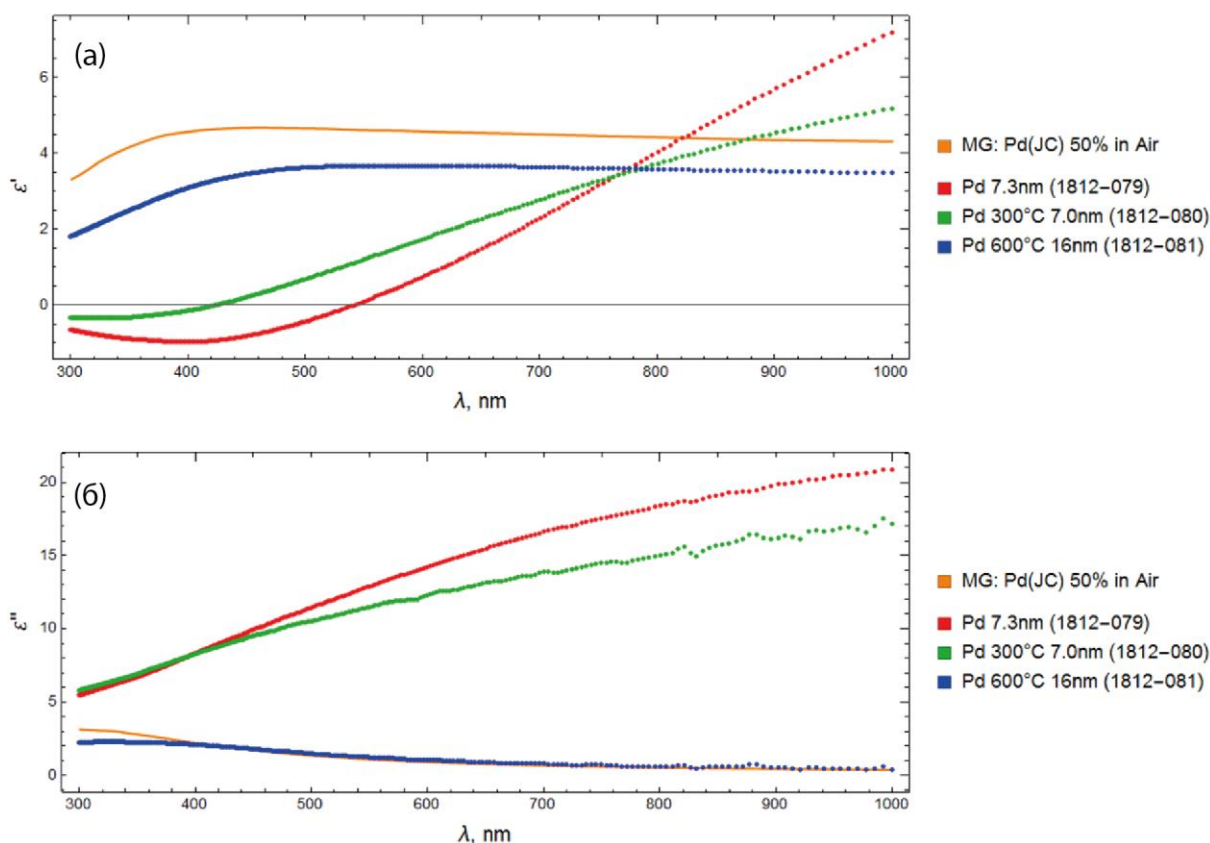


Рис. 1. Диэлектрические проницаемости [действительная (а) и мнимая (б) части] пленок Pd, нанесенных на кварцевую подложку: неотожженной и с отжигом 300 и 600°C (точки), а также расчетная зависимость, полученная по формуле Гарнетта (сплошная линия).

Полученные зависимости $\varepsilon(\lambda)$ обеспечивают хорошее совпадение расчетных спектров с исходными экспериментальными данными. Однако эти зависимости не похожи на обычные диэлектрические проницаемости металла. Обнаружено, что диэлектрическая проницаемость образца, отожженного при 600 °C в аргоне, довольно хорошо описывается формулой Гарнетта для композита в виде Pd частиц в вакууме (оранжевая и синяя кривые на рис. 1). Хотя совпадение лишь качественное, оно может считаться вполне удовлетворительным, учитывая, что была использована формула Гарнетта для трехмерного композита, а дисперсия диэлектрической проницаемости металла взята из табличных данных [19]. Для пленок, отожженных при 300 °C в аргоне и не подвергнутых отжигу, аппроксимация полученных зависимостей $\varepsilon(\lambda)$ по формулам Гарнетта и Бруггемана не удалась. Отчасти это можно понять из снимков сканирующего электронного микроскопа: пленки, не прошедшие отжиг и отожженные

при 300 °С, кажутся сплошными, тогда как отожженные при 600 °С состоят из отдельных кластеров (рис. 2). Также стоит отметить, что эффективная толщина пленки, отожженной при 600 °С, оказалась равна 16 нм, тогда как для остальных пленок – 7 нм (при номинальной толщине 5 нм для всех пленок). Обратим внимание: отжиг пленок палладия в воздухе приводит к его окислению до PdO и сопровождается значительными изменениями оптических свойств, что может быть использовано для создания дифракционных наноструктур [20].

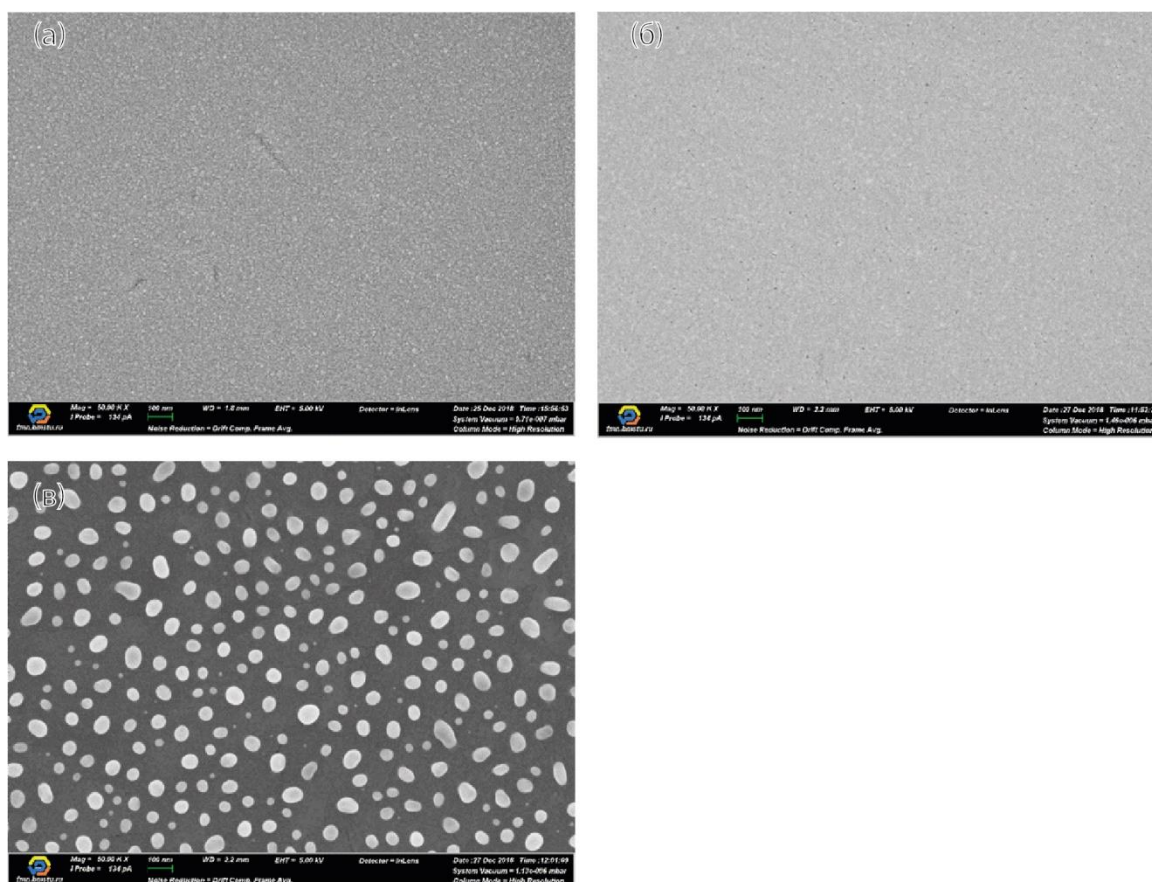


Рис. 2. СЭМ-изображения пленок Pd, нанесенных непосредственно на кварцевую подложку: неотожженной (а) и отожженных при 300 °С (б) и 600 °С (в).

Хотя неотожженные пленки кажутся сплошными, вероятно, они также являются композитами, поскольку их диэлектрическая проницаемость сильно отличается от объемных значений.

Рассмотрим далее результаты восстановления диэлектрической проницаемости пленок Pd, нанесенных на слой триоксида вольфрама (рис. 3). Интересно, что пленки Pd на чистой SiO₂ подложке имеют положительное ε' ,

не характерное для металла (при этом согласие расчета с экспериментом очень хорошее), тогда как пленки на слое WO_3 проявили металлические свойства ($\varepsilon' < 0$), но и в этом случае значения ε' далеки от табличных. Несмотря на это, значения ε'' довольно схожи для всех изученных пленок и близки к табличным [19].

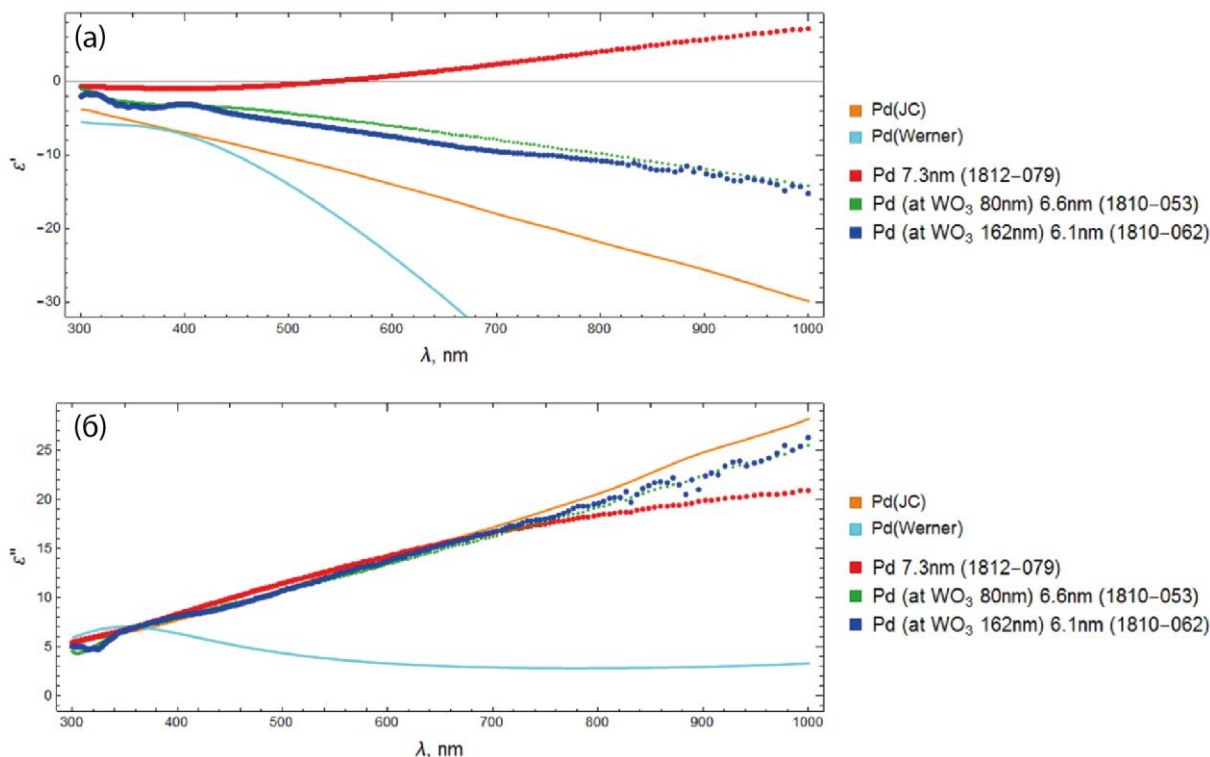


Рис. 3. Диэлектрические проницаемости [действительная (а) и мнимая (б) части] пленок Pd, нанесенных на пленки WO_3 различных толщин (образцы без отжига), а также табличные данные, взятые из работ [19] и [21] (сплошные линии).

Для пленок, прошедших отжиг при $300^\circ C$, основные закономерности такие же, как для неотожженных пленок (рис. 4). Но согласие расчета с экспериментом ухудшается – вероятно, увеличивается рассеяние. После отжига при $600^\circ C$ параметры пленок Pd, нанесенных на пленки WO_3 , восстановить не удалось. Вероятно, растрескивание пленок WO_3 разрушило тонкие пленки Pd.

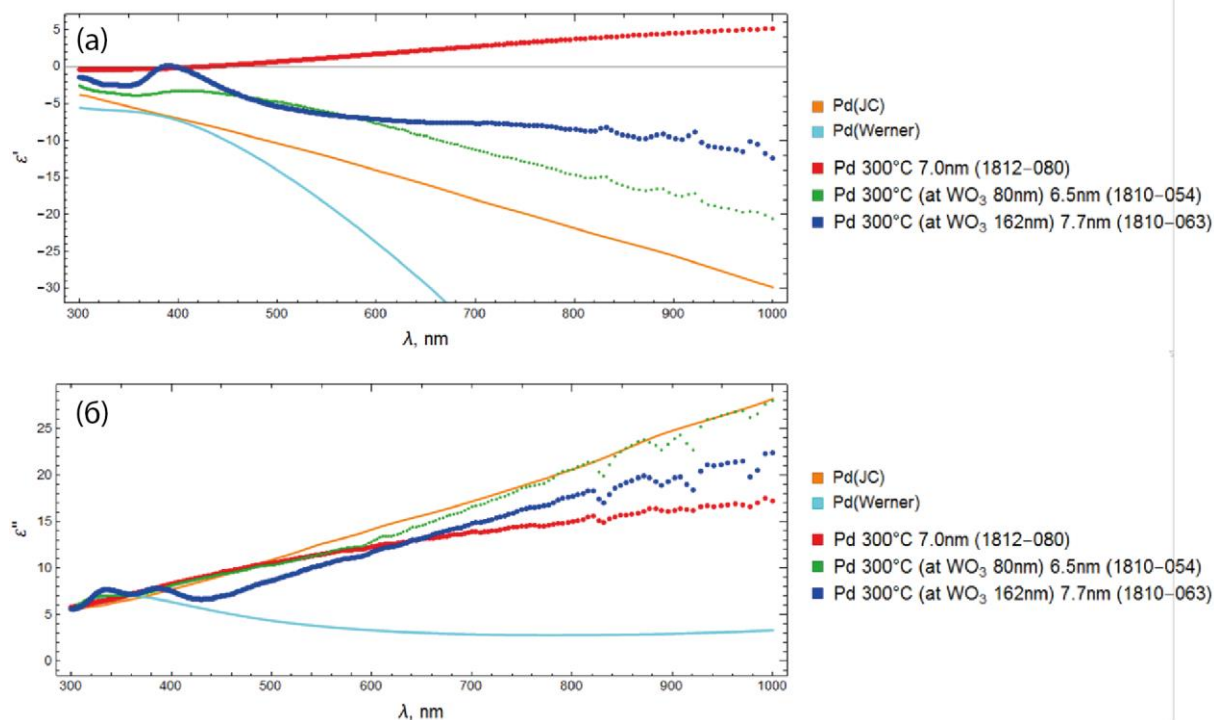


Рис. 4. Диэлектрические проницаемости [действительная (а) и мнимая (б) части] пленок Pd, нанесенных на пленки WO₃ различных толщин (образцы без отжига), а также табличные данные, взятые из работ [19] и [21] (сплошные линии).

3. Оптические свойства пленок Pt

Аналогично результатам предыдущего раздела, для пленок Pt проведены исследования оптических свойств как в случае нанесения непосредственно на кварцевую подложку, так и на слои WO₃.

Для образцов, нанесенных на кварцевую подложку, спектральные зависимости диэлектрической проницаемости мало напоминали таковые для объемного металла (рис. 5), при этом образец, отожженный при 600°C, имел зависимость, характерную для металл-диэлектрического композита, что объясняется структурами пленок (рис. 6), см. подробнее раздел 2.

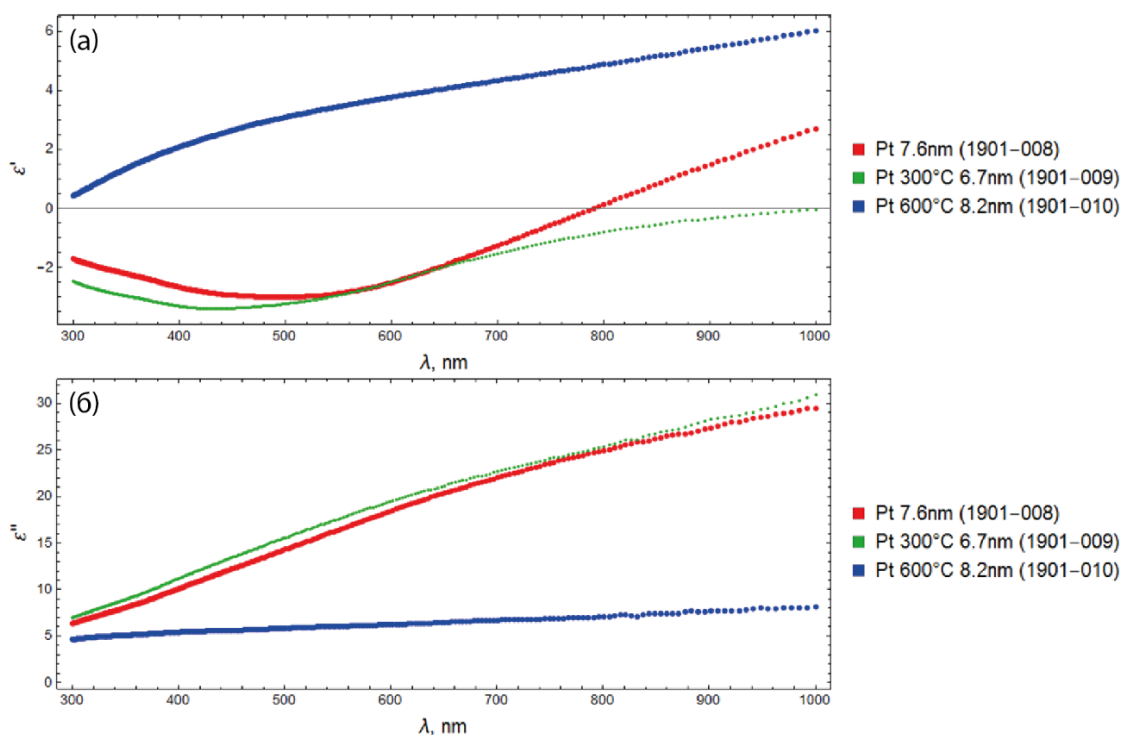


Рис. 5. Диэлектрические проницаемости пленок Pt, нанесенных непосредственно на SiO₂ подложку: без отжига и с отжигом 300 и 600°C.

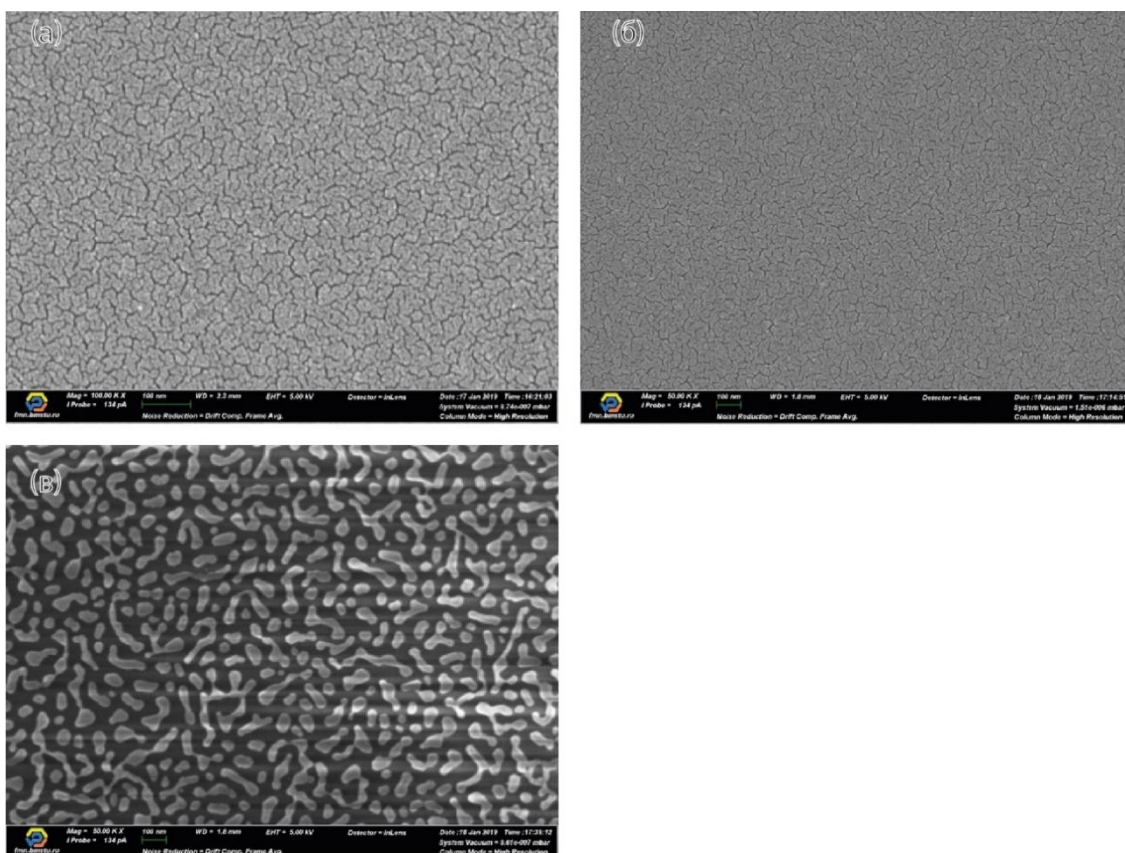


Рис. 6. СЭМ-изображения пленок Pt, нанесенных непосредственно на кварцевую подложку: неотожженной (а) и отожженных при 300°C (б) и 600°C (в).

Рассмотрим далее результаты восстановления диэлектрической проницаемости пленок Pt, нанесенных на слой триоксида вольфрама (рис. 7). Свойства неотожженных слоев Pt аналогичны свойствам аналогичных пленок Pd. Пленка на чистой SiO_2 подложке имеет положительное ε' , не характерное для металла, при этом согласие расчета с экспериментом очень хорошее. Пленки на поверхности WO_3 проявили металлические свойства ($\varepsilon' < 0$), но значения далеки от табличных [21]. Интересно, что значения ε'' для всех неотожженных образцов довольно близки, однако они далеки от табличных.

С отжигом при 300°C (рис. 8) большинство выводов сохраняется. Но согласие расчета с экспериментом ухудшается – вероятно, увеличивается рассеяние на дефектах пленок.

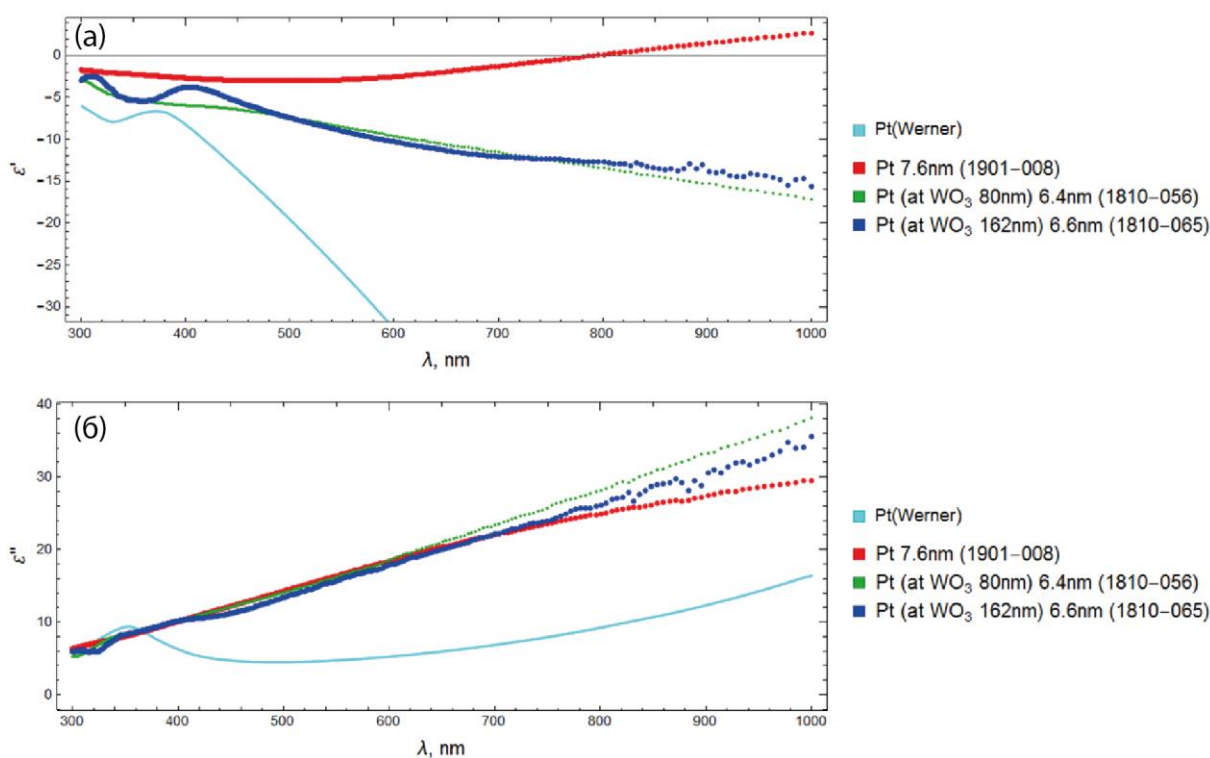


Рис. 7. Диэлектрические проницаемости [действительная (а) и мнимая (б) части] пленок Pt, нанесенных на пленки WO_3 различных толщин (образцы без отжига), а также табличные данные, взятые из работ [19] и [21] (сплошные линии).

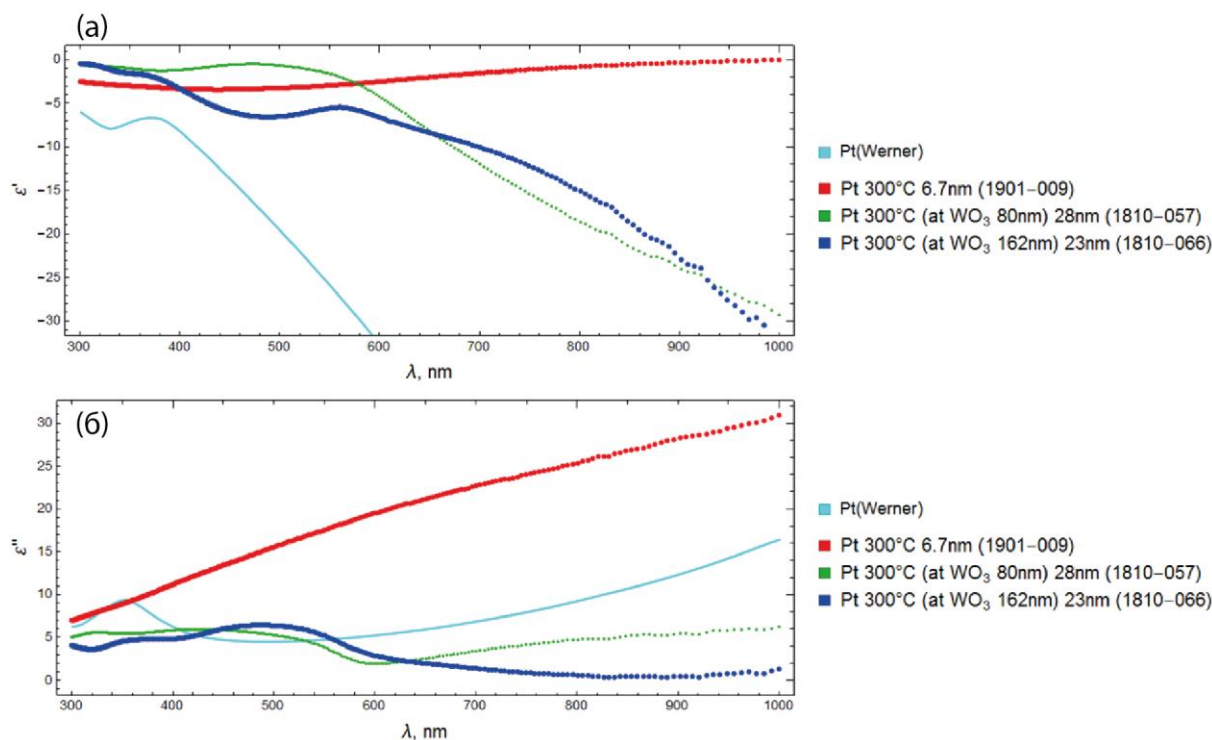


Рис. 8. Диэлектрические проницаемости [действительная (а) и мнимая (б) части] пленок Pt, нанесенных на пленки WO₃ различных толщин (образцы, прошедшие отжиг при 300°C), а также табличные данные, взятые из работы [21] (сплошные линии).

Самые интересные свойства проявила пленка платины на самой тонкой пленке WO₃ (образец 1810-057), отожженная при 300°C. На рис. 9 приведем отдельно спектры ее диэлектрической проницаемости и показателя преломления. Такие пороговые зависимости характерны для композитов, а наблюдаемый переход представляет собой порог перколяции.

В отличие от пленок Pd, параметры пленок Pt после отжига при 600°C восстановить получилось (рис. 10). Среди этих образцов, для системы Pt/WO₃(80 нм)/SiO₂ (отжиг при 600°C) наблюдается перколяционный переход, хотя и менее четкий, чем для образца, отожженного при 300°C, из-за большей температуры отжига. Оптические характеристики для этого образца показаны на рис. 11.

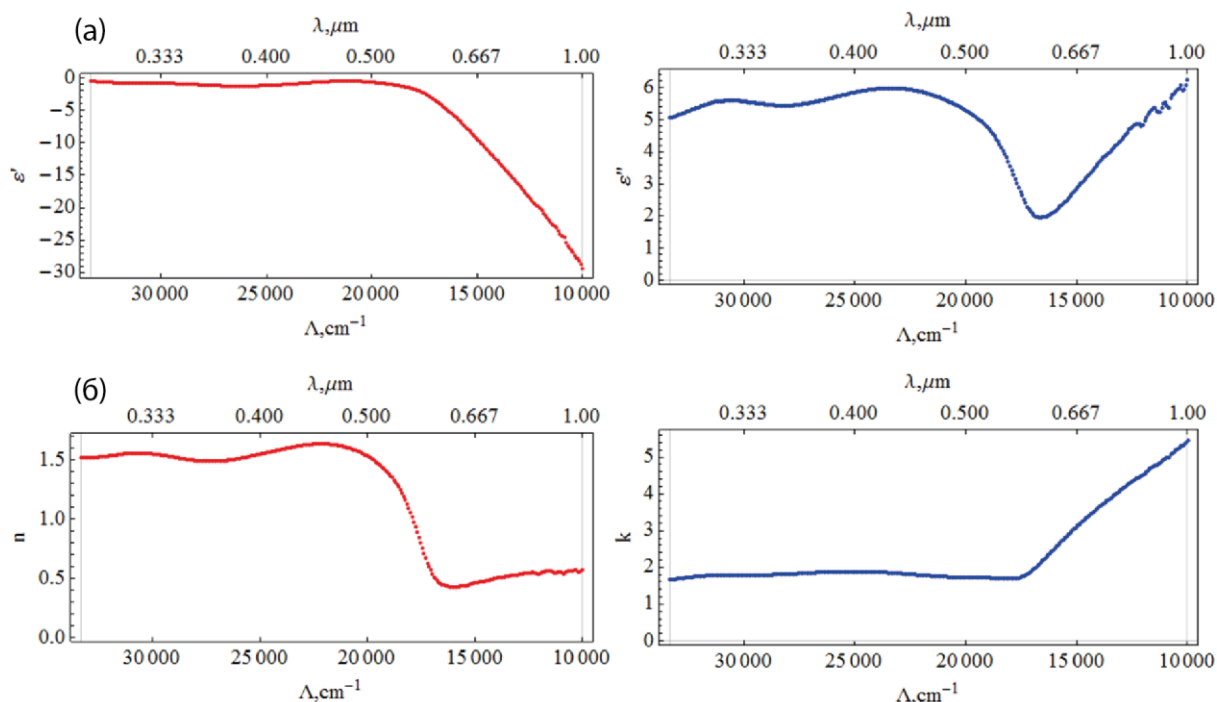


Рис. 9. Диэлектрическая проницаемость (а) и показатель преломления (б) пленки Pt, нанесенной на пленку WO_3 толщиной 80 нм (отжиг при 300°C).

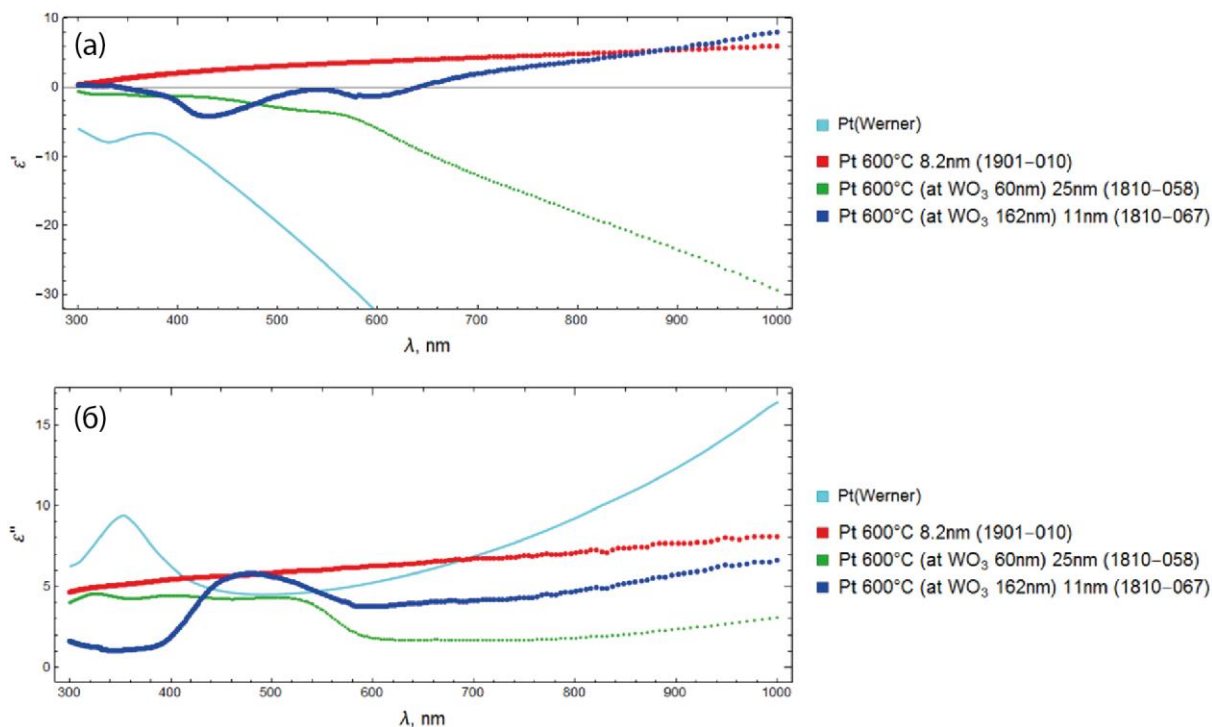


Рис. 10. Диэлектрические проницаемости [действительная (а) и мнимая (б) части] пленок Pt, нанесенных на пленки WO_3 различных толщин (образцы, прошедшие отжиг при 300°C), а также табличные данные, взятые из работы [21] (сплошные линии).

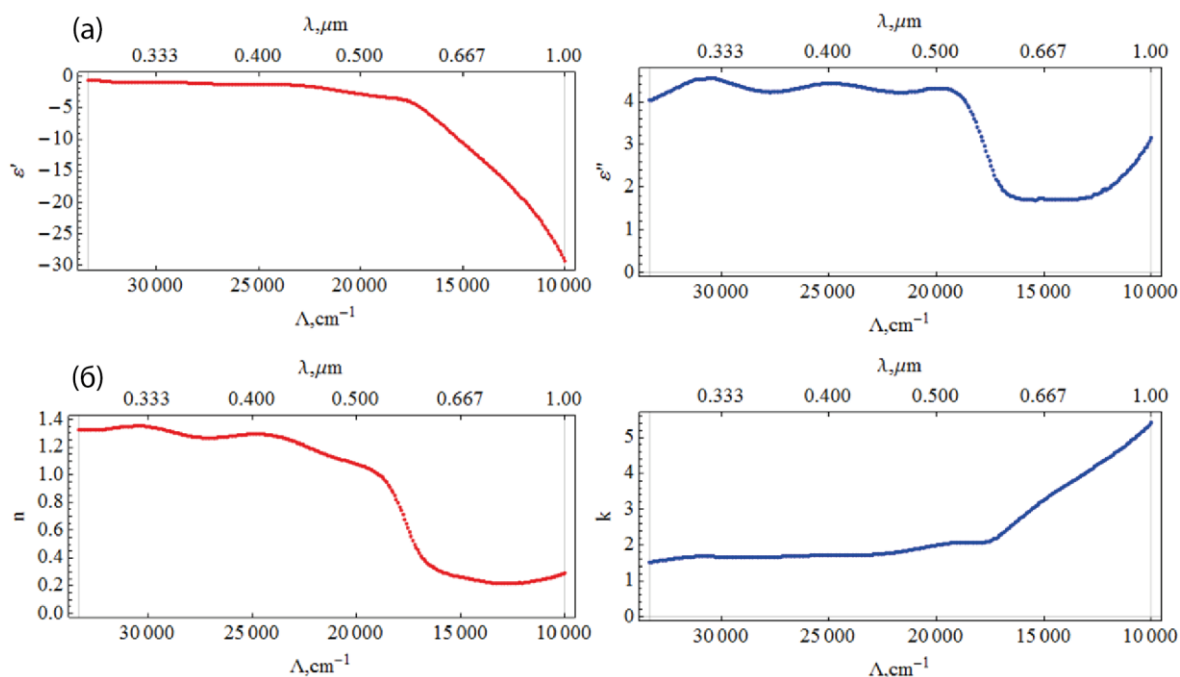


Рис. 11. Диэлектрическая проницаемость (а) и показатель преломления (б) пленки Pt, нанесенной на пленку WO_3 толщиной 80 нм (отжиг при 600°C).

Заметим, что полученная величина является некоторой эффективной диэлектрической проницаемостью композита, состоящего из платины и граничащих с ней слоев воздуха и триоксида вольфрама. Тем не менее, она хорошо описывает весь набор экспериментов – пропускание по нормали и эллипсометрию отражения при различных углах падения. Это значит, что полученную эффективную диэлектрическую проницаемость можно использовать при расчетах параметров приборов, включающих в себя слой платины, нанесенный на поверхность триоксида вольфрама, при условии соблюдения аналогичного режима нанесения.

Заключение

Изучены оптические свойства сверхтонких пленок каталитических металлов – палладия и платины толщиной всего 5-7 нм. Исследовались системы без отжига, а также прошедшие отжиг при температурах 300°C и 600°C . Пленки Pd и Pt имели толщину около 7 нм и исследовались как на чистой SiO_2 подложке, так и на тонких пленках WO_3 . Несмотря на предельно малые толщины, параметры большинства пленок удалось описать изотропной диэлектрической

проницаемостью. Интересной особенностью оказалось то, что пленки, нанесенные непосредственно на SiO₂ подложку, имели положительную (а не отрицательную, характерную для металла) действительную часть эффективной диэлектрической проницаемости, тогда как нанесенные на WO₃ пленки проявляли металлические свойства в отсутствие отжига и свойства, характерные для металл-диэлектрических композитов, для пленок, прошедших отжиг (часть пленок, отожженных при 300°C, сохранили металлические свойства).

Финансирование: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-19-00138).

Литература

1. Kats M. A., Capasso F. Optical absorbers based on strong interference in ultra-thin films // *Laser & Photonics Reviews*. – 2016. – V. 10. – N 5. – P. 735-749.
2. Li Z., Butun S., Aydin K. Large-area, lithography-free super absorbers and color filters at visible frequencies using ultrathin metallic films // *ACS Photonics*. – 2015. – V. 2. – N 2. – P. 183-188.
3. Luhmann N., Høj D., Piller M., Kähler H., Chien M.-H., West R. G., Andersen U. L., Schmid S. Ultrathin 2 nm gold as impedance-matched absorber for infrared light // *Nature communications*. – 2020. – V. 11. – N 1. – P. 2161.
4. Eranna G., Joshi B., Runthala D., Gupta R. Oxide materials for development of integrated gas sensors—a comprehensive review // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2004. – V. 29. – N 3-4. – P. 111-188.
5. Luna-Moreno D., Monzón-Hernández D., Villatoro J., Badenes G. Optical fiber hydrogen sensor based on core diameter mismatch and annealed Pd–Au thin films // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2007. – V. 125. – N 1. – P. 66-71.
6. Zhao Z., Carpenter M., Xia H., Welch D. All-optical hydrogen sensor based on a high alloy content palladium thin film // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2006. – V. 113. – N 1. – P. 532-538.

7. Liu N., Tang M. L., Hentschel M., Giessen H., Alivisatos A. P. Nanoantenna-enhanced gas sensing in a single tailored nanofocus // *Nature materials*. – 2011. – V. 10. – N 8. – P. 631-636.
8. Tittl A., Kremers C., Dorfmueller J., Chigrin D. N., Giessen H. Spectral shifts in optical nanoantenna-enhanced hydrogen sensors // *Optical Materials Express*. – 2012. – V. 2. – N 2. – P. 111-118.
9. Ameling R., Giessen H. Microcavity plasmonics: strong coupling of photonic cavities and plasmons // *Laser & Photonics Reviews*. – 2013. – V. 7. – N 2. – P. 141-169.
10. Sterl F., Strohfeldt N., Both S., Herkert E., Weiss T., Giessen H. Design Principles for Sensitivity Optimization in Plasmonic Hydrogen Sensors // *ACS Sensors*. – 2020. – V. 5. – N 4. – P. 917-927.
11. McCarthy S. Optical properties of ultrathin Ag films // *Journal of Vacuum Science and Technology*. – 1976. – V. 13. – N 1. – P. 135-138.
12. Pribil G., Johs B., Ianno N. Dielectric function of thin metal films by combined in situ transmission ellipsometry and intensity measurements // *Thin Solid Films*. – 2004. – V. 455. – P. 443-449.
13. Kossoy A., Merk V., Simakov D., Leosson K., Kéna-Cohen S., Maier S. A. Optical and structural properties of ultra-thin gold films // *Advanced Optical Materials*. – 2015. – V. 3. – N 1. – P. 71-77.
14. Malureanu R., Lavrinenko A. Ultra-thin films for plasmonics: a technology overview // *Nanotechnology Reviews*. – 2015. – V. 4. – N 3. – P. 259-275.
15. Bi Y. G., Liu Y. F., Zhang X. L., Yin D., Wang W. Q., Feng J., Sun H. B. Ultrathin metal films as the transparent electrode in ITO-free organic optoelectronic devices // *Advanced Optical Materials*. – 2019. – V. 7. – N 6. – P. 1800778.
16. Tolstoy V. P., Chernyshova I., Skryshevsky V. A. Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films. John Wiley & Sons, 2003.
17. Baburin A. S., Merzlikin A. M., Baryshev A. V., Ryzhikov I. A., Panfilov Y. V., Rodionov I. A. Silver-based plasmonics: golden material platform and application challenges // *Optical Materials Express*. – 2019. – V. 9. – N 2. – P. 611-642.

18. Kulikova D. P., Dobronosova A. A., Kornienko V. V., Nechepurenko I. A., Baburin A. S., Sergeev E. V., Lotkov E. S., Rodionov I. A., Baryshev A. V., Dorofeenko A. V. Optical properties of tungsten trioxide, palladium, and platinum thin films for functional nanostructures engineering // *Optics Express*. – 2020. – V. 28. – N 21. – P. 32049-32060.
19. Johnson P. B., Christy R.-W. Optical constants of the noble metals // *Physical review B*. – 1972. – V. 6. – N 12. – P. 4370.
20. Куликова Д. П., Шелаев А. В., Мелехина А. О., Степанов И. А., Родионов И. А., Барышев А. В. Наноструктуры Pd/PdO для детектирования водорода // *Технологии электромагнитной совместимости*. – 2023. – Т. 84. – № 1. – С. 43-53.
21. Werner W. S., Glantschnig K., Ambrosch-Draxl C. Optical constants and inelastic electron-scattering data for 17 elemental metals // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 2009. – V. 38. – N 4. – P. 1013-1092.

Для цитирования:

Куликова Д.П., Бабурин А.С., Амирасланов А.Ш., Лотков Е.С., Пухов А.А., Родионов И.А., Барышев А.В., Дорофеенко А.В. Оптические свойства сверхтонких пленок Pd и Pt на кварцевой подложке и на пленках триоксида вольфрама. // *Журнал радиоэлектроники*. – 2023. – №. 12. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2023.12.7>