

Ю.В. Ушенін, Р.В. Христосенко, А.В. Самойлов, Ю.С. Громовой,
Е.Б. Каганович, Е.Г. Манойлов, С.О. Кравченко, Б.А. Снопко

Тонкі плівки пористого оксиду алюмінію, одержані імпульсним лазерним осадженням, для поверхневих плазмон-поляритонних сенсорних структур

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова
Національної Академії наук України, Україна, 03028, Київ, пр. Науки, 41*

Імпульсним лазерним осадженням зі зворотного низькоенергетичного потоку частинок ерозійного факелу на золоту поверхню перетворювачів поверхневого плазмонного резонансу (ППР), розташованих в площині мішені були отримані тонкі плівки пористого оксиду алюмінію. Виміряні кутові залежності ППР в геометрії Кречмана були апроксимовані оптичною моделлю на основі рівнянь Френеля з ефективним показником заломлення (1.30 – 1.17) і коефіцієнтом екстинкції ($k \approx 0$) для плівок товщиною 200 – 35 нм. На основі аналізу даних ППР досліджень, мікроскопії атомних сил і кварцевого мікробалансу була запропонована модель формування пористих плівок оксиду алюмінію. Отримані плівки можуть бути використані для створення різноманітних елементів плазмонної оптоелектроніки, зокрема, високочутливих елементів оптоелектронних сенсорних систем для аналізу в газах або рідинах.

Ключові слова: імпульсне лазерне осадження, пористий оксид алюмінію, плазмон-поляритонний резонанс, газовий сенсор.

Стаття постулила до редакції 29.06.2011; прийнята до друку 15.12.2011.

Вступ

Поширений тип функціональних плазмонних структур використовує поверхневу плазмон-поляритонну хвилю, що розповсюджується вздовж границі розподілу благородного металу та діелектрика. Інтенсивність електромагнітного поля неоднорідної хвилі спадає експоненціально по обидва боки від межі розподілу. Глибина проникнення поля в діелектрик становить порядок довжини хвилі використовуюваного випромінювання, що й обумовлює чутливість методу відносно наявності на поверхні структур з товщиною до декілька сотень нанометрів. Умови збудження плазмон-поляритонного резонансу (ППР) є чутливими до зміни показника заломлення в поверхневому шарі, в тому числі у випадку, якщо адсорбція аналіту відбувається в об'ємі (на внутрішній поверхні) пористої плівки діелектрика на поверхні металу. Чим більш чутлива поверхня, тим вищі функціональні властивості відповідної плазмонної наноструктури. Найбільш поширений варіант збільшення чутливої поверхні забезпечується за допомогою використання пористого діелектричного шару [1 - 4].

У 2004 році Lau зі співробітниками [2]

запропонували сенсор хвилеводного типу на основі плівки золота, покритої пористим оксидом алюмінію ($\text{por-Al}_2\text{O}_3$), отриманого анодизацією. Сенсор мав високу чутливість до молекул, адсорбованих в об'ємі $\text{por-Al}_2\text{O}_3$. У наступних роботах були використані нанопористі шари TiO_2 , полімерні плівки з циліндричними макродоменами та ін. У 2008 році в [3] теоретично та експериментально було встановлено, що введення адсорбату в сформований анодизацією $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ на шарі алюмінію на порядок збільшує чутливість сенсора, принцип дії якого заснований на явищі ППР. Було показано, що збільшення відгуку пов'язано зі збільшенням площі поверхні сенсорного елементу. Автори [3] з жalem свідчили про те, що при анодизаційному способі формування $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ порушується адгезія традиційних плівок золота, що не дозволило їх використовувати для сенсорних потреб. Наскільки нам відомо, крім анодного оксиду алюмінію тонкі плівки $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ не були використані в плазмонних сенсорних структурах. Серед різних способів формування матриць оксиду алюмінію були використані лазерні підходи, в тому числі і метод імпульсного лазерного осадження (ІЛО). Однак, в літературі не були наведені дані про отримання пористих плівок Al_2O_3 методом ІЛО.

Мета даної роботи – розробити функціональні

поверхневі структури пористого алюмінію на поверхні благородних металів для використання їх в якості елементів плазмонної оптоелектроніки. Мета визначила і постановку задачі – дослідити умови та розробити спосіб ІЛО плівок Al_2O_3 з розвиненою внутрішньою поверхнею на плівці золота; визначити її діелектричні, оптичні властивості та можливість їх використання в плазмон-поляритонних біо- і хімічних сенсорах.

I. Одержання плівок $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ методом імпульсного лазерного осадження та їх характеристика

Метод ІЛО належить до розвинутих технологій для отримання широкого кола наноструктур [5]. Він має переваги конгруентності складу плівок, гнучкості контролю параметрів осадження: інтенсивності, довжини хвилі і тривалості імпульсу опромінення, складу і тиску робочого газу, геометрії напрямків потоків наночастинок (нанокластерів) ерозійного факела та ін. Метод успішно використовувався нами раніше при формуванні квантових точок кремнію і германію шляхом створення нанокompatитних структур, що включають Si (Ge) нанокристали в SiO_2 , GeO_2 , Al_2O_3 матрицях [6, 7].

При дії випромінювання лазера на мішень утворюється плазма, що складається з атомів, іонів, нанокластерів (НК) матеріалу мішені. Адіабатичне розширення плазми у формі ерозійного факела призводить до взаємодії НК факела з атомами робочого газу камери і, як наслідок, до розсіювання їх енергії. Зазвичай осадження проводять на підкладку, яка розташована на певній відстані по нормалі до мішені. При цьому осадження відбувається з прямого потоку НК факела.

Розсіювання їх енергії невелике, плівка формується з високоенергетичних НК. Плівки, як правило, ростуть шорсткі, низької пористості (у кілька відсотків).

В той же час, при осадженні із зворотного потоку НК факела на підкладку, розташовану в площині мішені, НК гальмуються, енергія їх сильно розсіюється на атомах робочого газу, осадження відбувається з НК низької енергії. При цьому ростуть гладкі плівки, сильно пористі (у десятки відсотків). Профіль товщини плівок має форму близьку до форми клину, з відношенням товщини поблизу і на віддалі від осі факела, що становить від десятка до сотні разів залежно від умов нанесення. По координаті підкладки також змінюються розміри зерен плівки: поблизу осі факела вони більші, на віддалі – менші. Морфологія плівок більшої товщини і розмірів зерен відрізняється також великими розмірами пор [8, 9].

У даній роботі пористі плівки $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ були одержані методом ІЛО із зворотного потоку НК низької енергії на підкладку, що розташована в площині мішені. Використовували мішень у вигляді фрагмента металевого алюмінію. У ролі підкладок служили скляні пластини (Ф1) з нанесеною термічним випаровування у вакуумі плівкою золота завтовшки 50 нм через адгезійний шар хрому товщиною 1 – 2 нм. Для отримання плівок $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ сканували мішень променем YAG:Nd^{3+} лазера, що працює в режимі модульованої добротності (довжина хвилі 1,06 мкм, енергія в імпульсі 0,2 Дж, тривалість імпульсу 8 нс, частота 25 Гц). Осадження плівок проводили у вакуумній камері в атмосфері аргону або кисню з тиском 10 – 15 Па. Щільність енергії опромінення становила 5 – 20 Дж/см². Час осадження становив від 5 до 30 хв.

Для визначення топографічних особливостей поверхні і товщини плівки був використаний метод скануючої атомно-силової мікроскопії (АСМ,

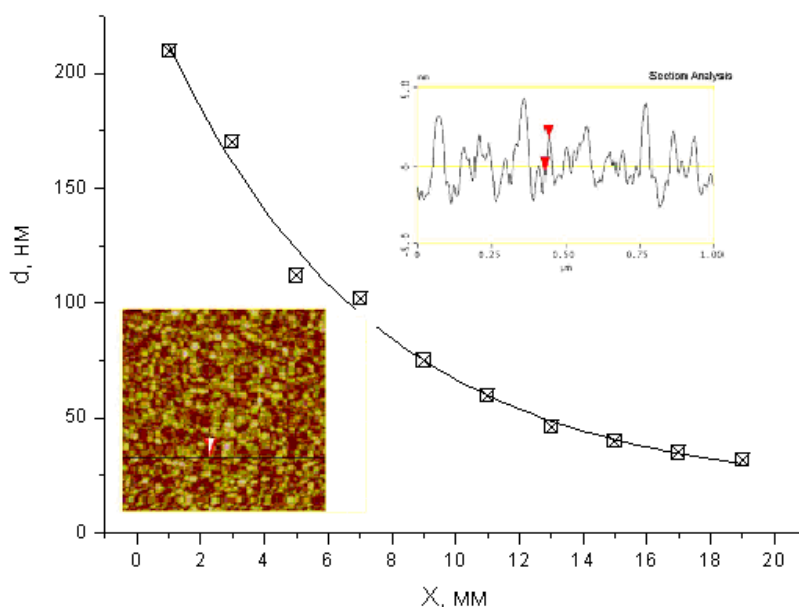


Рис. 1. Профіль товщини d плівки $\text{por-Al}_2\text{O}_3$, отриманої ІЛО, від відстані x на підкладці, що лежить в площині мішені. На вставці профіль і зображення її поверхні (АСМ).

мікроскоп Nanoscope III, Digital Instruments) в режимі періодичного контакту. Товщину плівки визначали за допомогою механічного скрайбування структури, припускаючи товщину плівки сталюю. На рис. 1 представлений профіль товщини плівки, отриманої при щільності енергії опромінення 20 Дж/см^2 , тиску аргону у вакуумній камері $13,5 \text{ Па}$ і часу осадження 6 хв. З рис. 1 видно, що профіль має вигляд клину з довжиною в 20 мм і діапазоном товщини від 200 до 30 нм. З віддаленням від осі факела товщина плівки зменшується за експоненціальним законом. За даними рентгенофазного аналізу плівки містять аморфну фазу оксиду алюмінію [10].

II. Визначення оптичних параметрів отриманих плівок $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ методом плазмон-поляритонного резонансу

У роботі був використаний розроблений в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України ППР спектрометр з кутовим розділенням (± 8 градусів по відношенню до нормалі призми) ПЛАЗМОН-6 в конфігурації Кречмана, що працює на довжині хвилі лазерного діоду 650 нм [14, 15]. Закладена в конструкції приладу можливість абсолютного калібрування відносно кута дозволила провести апроксимацію експериментальної кривої відбиття кривою чисельних розрахунків у рамках заданої оптичної моделі структури (з визначенням показника заломлення n , коефіцієнта екстинкції k і товщини d досліджуваної плівки) [11 - 13]. Для цієї мети використовували програмне забезпечення WinSpall 3,02 [13].

Перетворювачі ППР представляли собою шар золота, нанесений на пластинки зі скла $\Phi 1$ з

показником заломлення $n = 1,61$ і розміром $20 \times 20 \times 1 \text{ мм}^3$. Частину плівки золота залишали непокритою шаром $\text{por-Al}_2\text{O}_3$. Оптичний контакт зі скляною призмою ($n = 1.515$) здійснювався за допомогою імерсійної рідини з таким же показником заломлення.

На рис. 2 представлені кутові залежності інтенсивності відбиття $R(\theta)$ для плівки золота без (кр. 0) і з плівкою $\text{por-Al}_2\text{O}_3$, профіль товщини якої наведено на рис. 1. Дані приведені для декількох точок зразка по довжині клину (кр. 1 - 4). З рис. 2 видно, що формування плівки $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ призводить до зміщення кутового положення мінімуму залежності $R(\theta)(\Delta\theta_{\min})$, що вказує на зміну ефективного значення показника заломлення n_{eff} . Відсутність змін інтенсивності R_{\min} в міру зростання товщини плівки, (ΔR_{\min}), свідчить про те, що величина коефіцієнта екстинкції незначна, $k \approx 0$. Дійсно, для плівки $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ на склі не спостерігався мінімум на залежності $R(\theta)$, тобто мало місце повне внутрішнє відбиття без прояву режиму його порушення.

Апроксимація експериментальних кривих для плівки золота дозволила оцінити показник заломлення $n = 0,335$, коефіцієнт екстинкції $k = 3,525$ при товщині плівки $d = 47 - 50 \text{ нм}$. При визначенні параметрів плівки $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ використовували отримані оптичні параметри плівки золота, маючи на увазі, що оптичні параметри металу залишаються незмінними при формуванні на ній плівки $\text{por-Al}_2\text{O}_3$, а товщина плівки золота може змінюватись в діапазоні 5 % у межах фізичного перетворювача ППР.

На рис. 2 суцільними кривими представлені результати апроксимації експериментальних кривих, отриманих в різних точках клину. Визначена методом ППР товщина плівок відповідала отриманій методом АСМ. На рис. 3 представлені результати

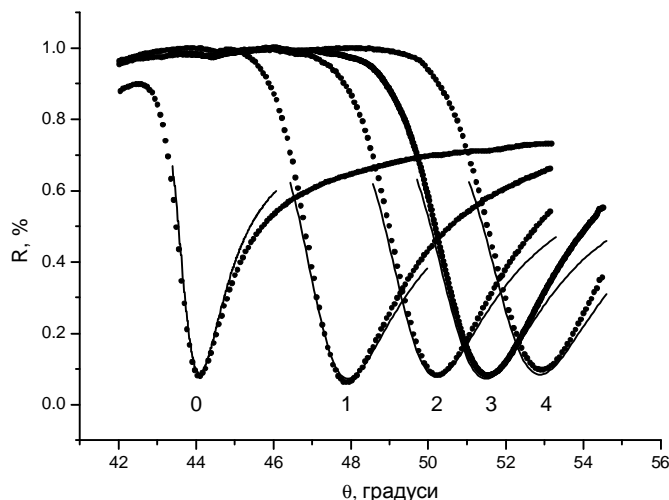


Рис. 2. Криві ППР – кутові залежності внутрішнього відбиття для плівки золота (кр. 0) і чотирьох точок (кр. 1 - 4) зразка з $\text{por-Al}_2\text{O}_3$, профіль товщини якого наведено на рис. 1.

Точки – експеримент, суцільна лінія – розрахункова.

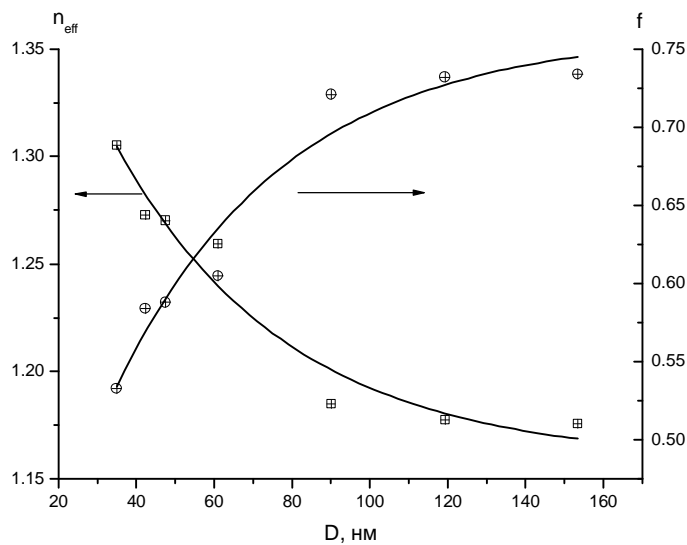


Рис. 3. Залежності ефективного показника заломлення і частки пор від товщини точки клину плівки пор- Al_2O_3 .

апроксимації кривих рис. 2 для ефективного показника заломлення досліджуваного зразка пор- Al_2O_3 . З рис. 3 видно, що значення n_{eff} лежать в діапазоні 1,31 – 1,17 і зменшуються зі збільшенням товщини плівки від 30 до 150 нм, при цьому $k = 0$, тобто діелектрична проникність відповідно з товщиною зменшується від 1,72 до 1,37. Оскільки розміри пор і відстані між ними значно менше довжини хвилі падаючого світла і плазмонної хвилі, то діелектрична функція нанокompatивної плівки пористого алюмінію може бути адекватно описана моделлю ефективного середовища Максвелла-Гарнетта [3]:

$$e_{\text{por-Al}_2\text{O}_3} = \frac{2(1-f)e_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2 + (1+2f)e_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{1-f + (2+f)e_{\text{Al}_2\text{O}_3}}$$

де f – частка пор, $e_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ – діелектрична проникність "непористого" Al_2O_3 . Зауважимо, що для пор- Al_2O_3 , отриманого анодизацією, значення n_{eff} становило 1,61. Визначені в наших зразках малі значення n_{eff} свідчать про значну пористості плівок пор- Al_2O_3 . Якщо використовувати довідкові значення діелектричної проникності для монокристалічного Al_2O_3 , $n = 2,72$ ($n = 1,65$), то, як показано на рис. 3, пористість зі збільшенням товщини зростає від 50 до 74 %. Необхідно відзначити, що значення n для наноструктурованих плівок Al_2O_3 , може бути менше не тільки в порівнянні з монокристалічною фазою ($n = 1,765$ при 632 нм), але і в порівнянні з аморфною ($n = 1,65$). Дійсно, внаслідок розвиненої внутрішньої поверхні плівок пор- Al_2O_3 і більш високого ступеня порушення стехіометричного складу поверхневого шару, ефективне значення коефіцієнта заломлення зерен Al_2O_3 може зменшуватися. Внаслідок цього і пористість плівок буде дещо меншою, ніж за

результатами оцінок представлених на рис. 3.

Взаємозв'язок між пористістю, розміром зерен, товщиною плівки і коефіцієнтом заломлення можна простежити співставляючи результати, наведені на рис. 1 і 3. У більш тонких областях плівки, сформованих на відстані від осі факела, розміри зерен менші, їх форма є більш сфероїдальною з малим числом поверхневих неоднорідностей. Це призводить до щільнішої упаковки в матеріалі, і, відповідно, для цих областей можна очікувати вищі величини коефіцієнту заломлення. У більш товстих областях плівки, сформованих поблизу осі факела, форма зерен різна, їх розміри більші, ніж у тонкій області плівки. В результаті пористість вища, а ефективний коефіцієнт заломлення є меншим. Більш того, було показано, що значення n_{eff} плівки визначається не тільки тим, з яких, більших або менших частинок Al_2O_3 сформована плівка, але також її товщиною, яка визначається часом осадження. Із збільшенням товщини плівки частка пор зменшувалася при осадженні як з дрібних, так і з більш крупних наночасток.

З метою експериментальної перевірки розглянутої вище моделі формування пористих плівок Al_2O_3 були проведені додаткові дослідження з використанням методу кварцевого мікрозважування. Було показано, що для трьох точок плівки однакової площі (діаметром близько 1 мм) з товщинами 125 (великі), 65 (середні) і 35 (дрібні частинки) нм, частота коливань знижувалася на 1100, 596 і 362 Гц, відповідно. Оскільки зміна частоти кварцевого мікробалансу пропорційна зміні маси на поверхні перетворювача, співвідношення щільностей становить 8,9 : 9,2 : 10,3 для областей з товщинами 125 (великі), 65 (середні) і 35 (дрібні частинки) нм, відповідно. Таким чином, була підтверджена закономірність збільшення пористості для областей плівки, отриманих на відстані від осі факела.

Одержані в даній роботі плівки $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ можуть бути використані в ролі різних матриць для розробки елементів плазмонної оптоелектроніки. Зокрема, як немодифіковані, так і функціоналізовані різними селективними рецепторними центрами описувані структури можуть виступати в ролі чутливих елементів хімічних або біохімічних сенсорів як для рідкого, так і газоподібного середовища. Попередні дослідження показали, що плівки $\text{por-Al}_2\text{O}_3$, отримані імпульсним лазерним осадженням можуть бути використані для побудови чутливих елементів оптичних сенсорів вологості. Дійсно, при послідовному заміщенні у вимірнювальній комірці кімнатного повітря на осушене зміщення кутового положення мінімуму поверхневого плазмонного резонансу становило 0,4 градуса, в той час як ніяких зміщень мінімуму не спостерігали, коли заміщення газового середовища проводили на плівці золота.

Висновки

Методом плазмон-поляритонної спектроскопії в геометрії Кречмана проведено визначення оптичних констант та товщини клину плівки $\text{por-Al}_2\text{O}_3$, сформованої методом імпульсного лазерного осадження зі зворотного низькоенергетичного потоку наночастинок ерозійного факела на поверхню плівки золота. Для товщин плівок в діапазоні 50 – 200 нм ефективний коефіцієнт заломлення становив $n_{\text{eff}} = 1,31 - 1,17$, коефіцієнт поглинання $k = 0$. Зміни ефективного коефіцієнта заломлення корелюють із змінами структурних параметрів плівки вздовж

клину. Показано, що фізичні перетворювачі поверхневого плазмонного резонансу з плівкою $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ на їх поверхні чутливі до рівня вологості в атмосфері повітря.

Автори вдячні С.А. Зиньо за нанесення плівок золота і О.С. Литвин за вимір профілю товщини плівок $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ методом скануючої атомно-силової мікроскопії.

Робота була виконана за підтримки проекту № 2.2.3.21 «Розробка лазерних методів формування плазмонних наноструктур» Національної цільової науково-технічної програми «Нанотехнології та наноматеріали» і проектів в рамках Національної програми «Розроблення і створення сенсорних наукоємних продуктів на 2008 – 2012 роки».

Ушенін Ю.В. – старший науковий співробітник;
Христосенко Р.В. – молодший науковий співробітник;
Самойлов А.В. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Громовой Ю.С. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Каганович Е.Б. – доктор фізико-математичних наук, професор, провідний науковий співробітник;
Манойлов Е.Г. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Кравченко С.О. – кандидат хімічних наук, науковий співробітник;
Снопко Б.А. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, завідувач відділу.

- [1] J. Homola. Anal. Bioanal. Chem., 377, 528 (2003).
- [2] K.-H.A. Lau, L.-S. Tan, K. Tamada, M.S. Sander, W. Knoll. J. Phys. Chem. B 108(30), 10812 (2004).
- [3] A.G. Koutsioubas, N. Spiliopoulos, D. Anastas-Sopoulos, A.A. Vradis, G.D. Priftis. J. Appl. Phys. 103(9), 094521 (2008).
- [4] B. Palpant, P. Prevel, J. Larme, E. Coltancin, M. Pellarin, M. Treilleux, A. Perez, J.L. Vialle, M. Broyer. Phys. Rev. B 57(3), 1963 (1998).
- [5] A.V. Kabashin, M. Meuries. Chap. I in Recent Advances in laser processing of materials, Eds. J. Perriere, E. Millon, E. Fogarassy, 472 (2006).
- [6] Je.B.Kaganovich, Je.G.Manojlov, I.R.Bazyljuk, S.V.Svechnikov. FTP 37(3), 353 (2003).
- [7] E.B. Kaganovich, D.V. Korbutyak, Yu.V. Kryuchenko, I.M. Kupchak, E.G. Manoilo and A.V. Sachenko. Nanotechnology 18, 295401 (2007)
- [8] L. Patrone, D. Nelson, V.I. Safarov, M. Sentis, W. Marine, S. Giorgio. J. Appl. Phys. 87(8), 3829 (2000).
- [9] E.B. Kaganovich, I.M. Kizjak, E.G. Manojlov, V.E. Primachenko, S.V. Svechnikov. Sposib formuvannja fotoluminescentnoi plivki nanokristalichnogo kremniyu. Deklarativnij patent Ukraïni №50352A; Bjul. №10 vid 15.10.2002.
- [10] E.V. Begun, E.B. Kaganovich, O.S. Lytvyn, E.G. Manoilo, I.V. Prokopenko, T.I. Sheremeta. Materials of the International meeting "Clusters and nanostructured materials" (CNM'2006) (Karpaty, Uzhgorod, 2006).
- [11] B.S.F. Altenburg, H.E. de Bruijn, R.P.H. Kooyman, G. Greve. Opt. Comm. 82, 425 (1991).
- [12] G.V. Beketov, Yu.M. Shirshov, O.V. Shynkarenko, V.I. Chegel. Sensors and Actuators B 48, 432 (1998).
- [13] http://www.mpip-mainz.mpg.de/~johanns/ak_knoll_Software.htm
- [14] Є.Ф. Венгер, С.А. Зин'о, Є.Р. Маса, А.В. Самойлов, Ю.В. Ушенін, Р.В. Христосенко, Ю.М. Ширшов. Tezi dopovidej naukovo-praktichnoi konferencii SENSOR-2007 (Odesa, Ukraïna, 2007).
- [15] Ю.М. Ширшов, А.В. Самойлов, Р.В. Христосенко, Ю.В. Ушенін, В.М. Мірський. Reestracija, zberigannja i obrobka danih 6(3), 3 (2004).

Yu.V. Ushenin, R.V. Khristosenko, A.V. Samoylov, Yu.S. Gromovoy,
E.B. Kaganovich, E.G. Manoilov, S.A. Kravchenko, B.A. Snopok

Porous Aluminum thin Films Obtained by Pulsed Laser Deposition for Surface Plasmon-Polariton Sensory Structures

*V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine
41, prospect Nauky, 03028 Kyiv, Ukraine*

Thin films of porous aluminum by pulsed laser deposition on the gold surface of the transducer surface plasmon resonance (SPR) placed in the target plane from a reverse flow of low-energy particle of an erosion torch were obtained. The measured angular dependence of the SPR in the Kretschmann geometry by means of an optical model based on Fresnel's equations with an effective refractive index (1.30 – 1.17) and extinction coefficient ($k \approx 0$) for films with 200 – 35 nm thickness were fitted. The porous aluminum films formation model based on the analysis of SPR study, atomic force microscopy and quartz microbalance data was proposed. The prepared films can be used to create various elements of the plasmon optoelectronics, in particular the sensitive elements of optoelectronic sensor systems for the analysis of gases or liquids.

Keywords: pulsed laser deposition, porous aluminum oxide, plasmon-polariton resonance, gas sensor.