

PACS numbers: 61.05.cm, 61.05.cp, 61.43.Gt, 73.20.Mf, 78.67.Rb, 81.15.Fg, 81.16.Mk

Исследование плазменных плёночных наноструктур золота методами рентгеновской рефлектометрии и дифрактометрии

А. И. Гудыменко, С. Б. Кривой, Г. В. Станчу, В. П. Кладько,
Н. В. Сафрюк, Н. В. Слободян

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

Методами рентгеновской рефлектометрии и дифрактометрии исследовались плёнки Au и por-Au, полученные методом импульсного лазерного осаждения. Определены их основные структурные параметры: плотность (пористость), толщина, шероховатость. Показано, что дополнительные измерения параметра решётки плёнок золота позволяют более корректно определить величину их пористости.

Методами Рентгенової рефлектометрії та дифрактометрії досліджувалися плівки Au і por-Au, одержані методою імпульсного лазерного осадження. Визначено їхні основні структурні параметри: густину (пористість), товщину, шерсткість. Показано, що додаткові міряння параметра ґратниці плівок золота уможливають коректніше визначити величину їхньої пористости.

The Au and por-Au films obtained by pulsed-laser deposition are characterized by X-ray reflectometry and diffractometry. The main structural parameters (density (porosity), thickness, surface roughness) are obtained. As shown, the additional measurements of the lattice parameter allow more correctly determine the porosity value of the Au films.

Ключевые слова: рентгеновская рефлектометрия и дифрактометрия, толщина нанокompозитных плёнок, пористость, наночастицы золота.

(Получено 7 мая 2015 г.)

1. ВСТУПЛЕНИЕ

Нанокompозитные плёнки с Au и наночастицами (НЧ) Au востребованы в связи с развитием наноплазмоники, фотоники, сенсорики

для усиления фотолюминесценции квантовых точек, создания подложек для поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния света (КРС) (SERS-подложки), для повышения чувствительности детектирования аналитов в биологии, медицине и др. [1]. Среди композитных плазмонных наноструктур особое место занимают плёнки пористого золота (por-Au) с массивом НЧ Au. Контроль пористости или пространственной плотности этих структур является одной из важных задач в технологии создания плазмонных материалов. Пористость изучается методами электронной микроскопии, изотермического поглощения газа, комбинационного рассеяния света, термoporометрии, эллипсометрии [2–4], гравиметрическим методом и т.д. Эти методы отличаются степенью информативности, границами применимости, чувствительностью. В методе рентгеновской порометрии [5] значение плотности плёнки определяется по поглощению рентгеновского излучения при прохождении через слой вещества. Для применения этого метода необходимы сведения о толщине слоя, что требует привлечения дополнительных экспериментальных данных.

Для определения параметра пористости тонких плёнок активно используется метод рентгеновской рефлектометрии [6–9]. Метод предъявляет определённые требования к образцам, что вносит некоторые ограничения на область его применения. А именно, образцы должны быть плоскими, и их шероховатость не должна превышать некоторой критической величины. Это необходимо для надёжной фиксации резких скачков интенсивности в области критического угла, что невозможно для изогнутых образцов, а также для образцов с большой шероховатостью.

Использование дополнительно дифрактометрических измерений не является принципиально новым, но в данной работе этот метод использовался для уточнения параметра плотности плёнок путём измерения постоянной решётки, что дало возможность уточнить методику определения пористости.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Плазмонные наноструктуры золота получали методом импульсного лазерного осаждения в вакуумной камере в атмосфере аргона. Луч лазера ИАГ:Nd³⁺ (длина волны излучения — 1,06 мкм, энергия в импульсе — 0,2 Дж, длительность импульса — 10 нс, частота повторения импульсов — 25 Гц) сканировал мишень из золота. В зависимости от давления аргона в камере были получены как сплошные плёнки Au, так и нанокompозитные плёнки por-Au с разной величиной пористости. При этом фиксировали значения других технологических параметров (число импульсов, плотность энергии в импульсе). Более подробно с технологией получения плёнок можно

ознакомиться в работах [6, 10].

Метод XRR (X-ray reflectometry) базируется на эффекте полного внешнего отражения рентгеновских лучей на границе раздела двух сред. При угле падения лучей на границу раздела меньше критического — угла полного внешнего отражения, рентгеновские лучи зеркально отражаются, проникая при этом на 1–2 нм вглубь вещества. Для углов больших критического основной вклад в рефлектометрическую кривую даёт рассеяние на электронной плотности. Значение критического угла определяет величину электронной плотности конкретного образца. Зная химический состав, легко перейти от электронной плотности к атомной или «физической» плотности. Пористость же может быть определена как:

$$(1 - \rho_{\text{exp}}/\rho_{\text{m}}) \cdot 100\%,$$

где ρ_{exp} — плотность, определённая по положению критического угла на интегральной кривой, ρ_{m} — плотность массивного материала. Для расчёта пористости авторами было принято табличное значение $\rho_{\text{m}} = 19,3$ г/см³ для золота.

Рефлектометрические исследования выполнялись на высокоразрешающем рентгеновском дифрактометре PANalitical X-Pert PRO MRD с использованием $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -характеристического излучения. Монохроматизация рентгеновских лучей осуществлялась с помощью четырёхкратного Ge(220) монохроматора. Падающий рентгеновский пучок коллимировался 0,2 мм щелью. Кривые прописывались, так называемым, (ω -2 θ)-сканированием, когда детектор проходит удвоенный угловой путь по сравнению с образцом. Такую кривую принято называть интегральной или зеркальной. Анализ измеренных кривых выполнялся в программе PANalitical Reflectivity, которая базируется на уравнениях Паррота [11, 12]. С помощью процедуры фитирования была получена информация о плотности и шероховатости плёнок. При наличии осцилляций получали дополнительную информацию о толщине плёнки. Для небольших углов падения толщина может быть определена с использованием модифицированного закона Брэгга:

$$n\lambda = 2d(\sin^2 \theta - \delta)^{1/2},$$

где n — порядок дифракции, λ — длина волны падающего излучения, d — период повторов толщины, θ — угол Брэгга и δ — дисперсионная поправка к показателю преломления для рентгеновских лучей. Отсутствие толщинных осцилляций может свидетельствовать либо о большой толщине плёнок, превышающей предел разрешающей способности прибора (случай толстых плёнок), либо о больших неоднородностях (нечёткости интерфейсов в случае тон-

ких плёнок).

Рентгенодифрактометрические измерения были выполнены на установке ARL X'TRA (Thermo Scientific). Использовалось $\text{CuK}\alpha$ -излучение, напряжение на трубке составляло 45 кВ, ток — 30 мА. Из-за малой толщины плёнки наиболее чётко проявлялся только рефлекс (111), который прописывался (θ - θ)-сканированием в пошаговом режиме. Шаг сканирования составлял $0,01^\circ$, набор импульсов в точке — $2''$. Полученная дифракционная кривая фитировалась с помощью функции псевдо-Войта, и по положению центра определялся параметр решётки.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные интегральные кривые рентгеновской рефлектометрии для ряда образцов приведены на рис. 1. Положение критических углов на рисунке обозначено вертикальными линиями. Спектры образцов содержат периодические осцилляции интенсивности, по которым удалось определить толщины плёнок (см. табл.). Наиболее пористым является образец D782 (43%) поскольку величина его критического угла наименьшая. Скорость спада интегральных кривых несёт информацию о величине шероховатости

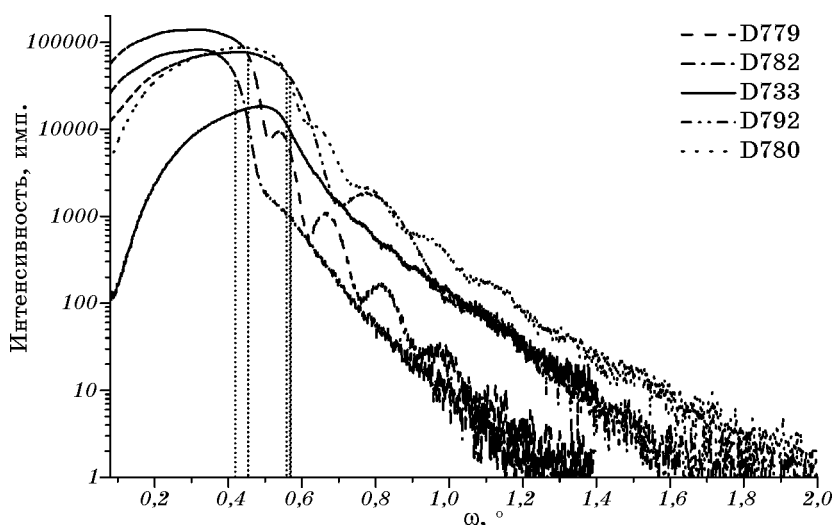


Рис. 1. Интегральные рефлектометрические кривые для образцов D779, D733, D782, D792, D780, полученных при различных технологических параметрах.

Fig. 1. X-ray specular reflection curves of the D779, D733, D782, D792 and D780 samples obtained at different technological parameters.

плёнок. Быстрое затухание осцилляций и сильное падение интенсивности свидетельствует о большой величине шероховатости и, наоборот, более плавное затухание интенсивности говорит о малой шероховатости.

Анализ результатов таблицы показывает для образца D733 (сплошная кривая на рис. 1) отрицательное значение пористости $-0,1\%$. Данный результат является нелогичным и может указывать на ошибочную юстировку образца. Повторные измерения показали, что ошибки допущено не было. Второй причиной отрицательного значения пористости может быть заниженная величина ρ_m . Однако возникает вопрос: какую именно величину ρ_m нужно принимать в расчётах? Отметим, что в базе данных ICDD, PDF-2 Release 2012 существует 10 карт для золота с отличной друг от друга плотностью.

Определение параметра решётки наночастиц с помощью рентгеновской дифрактометрии помогает выйти из данного затруднительного положения. Зная параметр решётки можно определить плотность материала, составляющего наночастицы [13]. Для случая кубической сингонии:

$$\rho = 4M_{\text{Au}} / (a^3 N_a),$$

где 4 — количество атомов в ячейке, M_{Au} — молярная масса золота, N_a — постоянная Авогадро, a — экспериментально определённый параметр решётки.

Смещение пиков рефлекса (111) на дифрактограммах (рис. 2) указывает на изменение параметра решётки материала исследуе-

ТАБЛИЦА. Основные структурные параметры полученных образцов.

TABLE. The main structural parameters of obtained samples.

№	Параметр решётки a , Å	Плотность, г/см ³	Толщина, нм	Шероховатость, нм	Пористость, %	Пористость с учётом данных XRD, %
D733	4,0753	19,32	45,8	0,7	-0,1	0,05
D780	4,0843	18,18	19,675	0,8	5,8	5,32
D792	4,0822	18,07	10,27	1,02	6,4	6,04
D793	4,0722	15,3	28,7	1,13	20,7	20,03
D794	4,0689	12,2	19	1,36	36,8	37,18
D796	4,0688	10,7	11	1,54	44,6	44,91
D779	4,0675	13,3	21,8	2,3	31,1	31,59
D782	4,074	11	—	2,9	43,0	43,15

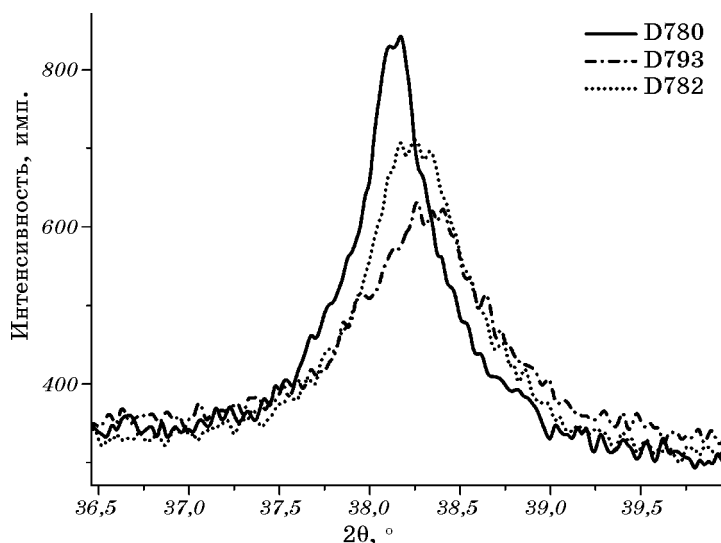


Рис. 2. Участки дифрактограмм образцов D780, D793, D782 в области рефлекса (111).

Fig. 2. The regions of the diffraction patterns of the D780, D793 and D782 samples near the 111 reflection.

мых плёнок. Для всех плёнок, которые имеют значительную пористость, параметр решётки меньше в сравнении с золотом в объёмном состоянии (см. табл.). Эффект уменьшения параметра решётки объясняют наличием сил поверхностного сжатия в наночастицах с малыми размерами [14].

Параметр решётки в разных областях самой наночастицы, а также для разных частиц массива, согласно [15], может также варьироваться. Однако рентгенодифрактометрические измерения дают усреднённый параметр a всего массива наночастиц.

Поправка в значениях пористости при учёте параметра решётки незначительна, но она играет важную роль при определении пористости плёнок, значение которых близко к 1–2%. Это особенно важно для оптических сенсоров, работающих на основе возбуждения поверхностных плазмон-поляритонных волн, где поправка к плотности вещества даёт относительно большой вклад в измеряемую величину. Также эта корректировка снимает вопросы методологического характера.

На рисунке 3 приведено распределение интенсивности на карте обратного пространства (КОП). В вышеприведённых кривых зеркального отражения сканирование проходит через центр КОП ($Q_x = 0$). Диффузное рассеяние наблюдается в области справа и слева от этой линии в «незеркальной» области. Значения шероховатости

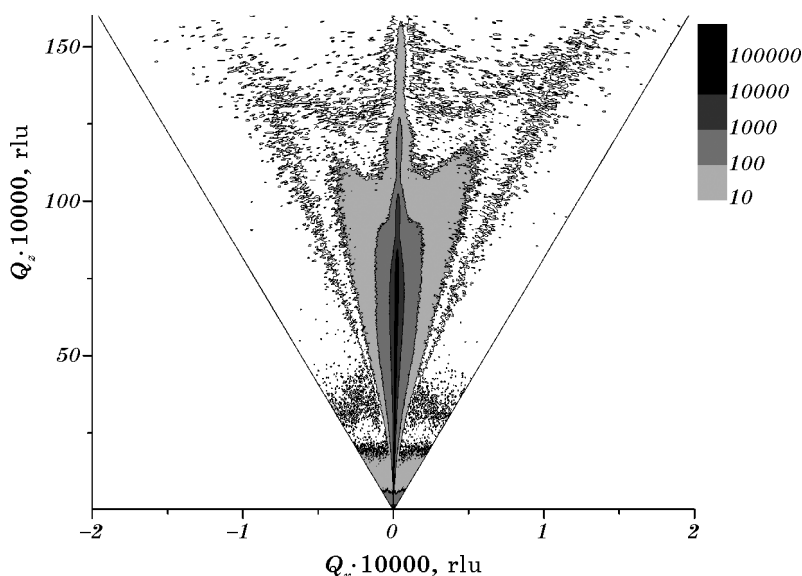


Рис. 3. Карта обратного пространства для образца D779.

Fig. 3. Reciprocal space map of the D779 sample.

образцов, определённые по диффузному рассеянию на КОП, совпадают с данными, полученными из анализа зеркальных кривых. На КОП не наблюдается резонансное диффузное рассеяние (так называемые диффузные «бананы»), что свидетельствует об отсутствии вертикальной корреляции профилей шероховатости [16].

Открытым остаётся вопрос о размере наночастиц. В большинстве работ этот параметр оценивается с помощью формулы Шеррера. Однако присутствие деформационных полей в самих наночастицах приводит к уширению пиков дифрактограммы, приводя к неточности в определении размера наночастиц этим методом [15]. Разделить размерный и деформационный вклады можно как методом Вильямсона–Холла, так и более современными методами анализа дифракционного профиля [17, 18]. Но из-за небольшой толщины исследованных плёнок дифракционный профиль содержит только слабо выраженный рефлекс (111), что делает этот анализ практически невозможным.

4. ВЫВОДЫ

Методами рентгеновской рефлектометрии и дифрактометрии исследованы структурные характеристики плёнок Au и por-Au. Определены основные структурные параметры: плотность (пористость), толщина, шероховатость. Показано отсутствие вертикальной кор-

реляции шероховатости, что и ожидалось для структур, полученных импульсным лазерным осаждением. Методом рентгеновской дифрактометрии установлено наличие напряжений сжатия в наночастицах золота, приводящее к изменению усреднённого параметра плотности вещества. Учёт этого обстоятельства даёт возможность корректировать параметр пористости, определённый методом рентгеновской рефлектометрии, заменой ρ_m на плотность, определённую с помощью дифрактометрии. Это позволяет более корректно определить параметр пористости исследуемых плёнок.

Авторы выражают глубокую признательность проф. Э. Б. Каганович за помощь и активное обсуждение, а также И. М. Крищенко и Э. Г. Манойлову за предоставленные образцы.

Эти исследования были поддержаны НАН Украины в рамках Государственной целевой научно-технической программы «Разработка и создание сенсорных наукоёмких продуктов» на 2008–2017 годы (проект № 2.2.4/19).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. E. Le Ru and P. Etchegoin, *Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy and Related Plasmonic Effects* (Amsterdam: Elsevier: 2009).
2. К. П. Могилников and I. O. Semenova, *J. Struct. Chem.*, **52**, No. 5: 926 (2011) (in Russian).
3. C. Wongmanerod, S. Zangoie, and H. Arwin, *Appl. Surf. Sci.*, **172**: 117 (2001).
4. F. N. Dultsev and M. R. Baklanov, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, Iss. 4: 192 (1999).
5. V. V. Ratnikov, *Fizika Tverdogo Tela*, **39**, No. 5: 956 (1997) (in Russian).
6. V. P. Kladko, O. Y. Gudymenko, S. B. Kriviy, P. M. Litvin, E. B. Kaganovich, I. M. Krishchenko, and E. G. Manoilo, *Ukrayins'kyi Fizychnyy Zhurnal*, **59**, No. 9: 917 (2014) (in Ukrainian).
7. L. A. Balagurov, V. F. Pavlov, E. A. Petrova, and G. P. Boronina, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, **31**, No. 8: 957 (1997) (in Russian).
8. H.-J. Lee, E. K. Lin, H. Wang, W.-L. Wu, W. Chen, and E. S. Moyer, *Chem. Matter.*, **14**: 1845 (2002).
9. E. K. Lin, H.-J. Lee, G. W. Lynn, W.-L. Wu, and M. L. O'Neill, *Appl. Phys. Lett.*, **81**: 607 (2002).
10. E. B. Kaganovich, S. O. Kravchenko, I. M. Krishchenko, E. G. Manoilo, V. V. Strelchuk, Yu. M. Nasyeka, M. I. Boyko, and O. F. Kolomys, *Sposib Oderzhannya Plivky z Au Nanochastynkamy dlya Poverkhnevoho Pidsylennya Kombinatsiyogo Rozsiyannya Svitla* [The Method for Producing a Film of Au Nanoparticles for Surface Enhancement of Raman Scattering], Patent of Ukraine No. 90717, MPK8 G01J 3/44 (2014) (in Ukrainian).
11. L. G. Parratt, *Phys. Rev.*, **95**, No. 2: 359 (1954).
12. O. M. Yefanov and V. P. Klad'ko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **28**, No. 2: 227 (2006) (in Russian).
13. Ya. A. Ugay, M. K. Sharov, and O. B. Yatsenko, *Vestnik Voronezh SU. Ser.:*

- Khimiya. Biologiya. Farmatsiya*, No. 2: 53 (2004) (in Russian).
14. C. Solliard and M. Flueli, *Surf. Sci.*, **156**: 487 (1985).
 15. E. B. Dolgusheva and V. Yu. Trubitsyn, *Fizika Tverdogo Tela*, **52**: 6 (2010) (in Russian).
 16. *X-Ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications* (Eds. J. Daillant and A. Gibaud) (Berlin: Springer: 2009).
 17. V. P. Kladko, A. V. Kuchuk, H. V. Stanchu, N. V. Safriuk, A. E. Belyaev, A. Wierzbicka, M. Sobanska, K. Klosek, and Z. R. Zytkeiwicz, *J. Cryst. Growth*, **401**: 347 (2014).
 18. H. V. Stanchu, V. P. Kladko, A. V. Kuchuk, N. V. Safriuk, A. E. Belyaev, A. Wierzbicka, M. Sobanska, K. Klosek, and Z. R. Zytkeiwicz, *Nanoscale Res. Lett.*, **10**: 51 (2015).