

АНОМАЛЬНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА
В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ МЕДИ

И. Н. Шкляревский, А. И. Усокин и И. Эсигке

Осажденные при 20 и 300° С на стеклянные подложки тонкие медные пленки для предохранения от окисления заливались в вакууме маслом. По измеренным значениям коэффициентов отражения и пропускания построены частотные зависимости величин, пропорциональных мнимой и действительной части эффективной диэлектрической постоянной. Показано, что возникающая в медных пленках полоса аномального поглощения обязана резонансу плазменных колебаний свободных электронов в гранулах.

В предыдущих работах исследовались оптические свойства гранулярных пленок серебра и золота, осажденных в вакууме на стеклянные подложки при температурах 20° С [1, 2] и 300° С [3, 4]. В последнем случае аномальная полоса поглощения очень резко выражена, а гранулы имеют шарообразную форму. Такая же полоса поглощения обнаружена и у тонких пленок меди [5-8], осажденных в вакууме на стеклянные подложки при комнатной температуре. Как показано в [8], при окислении пленок эта полоса поглощения уменьшается и значительно смещается в длинноволновую часть спектра. Следовательно, оптические измерения нужно производить на неокисленных образцах. С другой стороны, по аналогии с [3, 4] следует ожидать резкое обострение полосы поглощения у тонких пленок меди, осажденных на нагретые до высокой температуры подложки. Ниже излагаются результаты таких исследований.

Приготовление образцов

Предварительные опыты показали, что у пленки меди измеренный в вакууме для $\lambda = 525$ нм коэффициент пропускания $T = 0.70$ после напуска воздуха моментально изменился до $T = 0.82$. Влияние окисления на спектральную зависимость пропускания медной пленки показано на рис. 1. Медная пленка осаждалась на нагретую до 150° С стеклянную подложку в вакууме $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. и сразу же подвергалась нормализующему отжигу при 200° С в течение полутора часов. После охлаждения образец выносился на воздух и производились измерения $T(\lambda)$ на спектрофотометре СФ-5 через 0.75, 5 и 20 час. Последующий отжиг в вакууме при температуре 200° С в течение полутора часов привел не только к раскислению пленки, но и, возможно, к структурным изменениям: снятая через 45 мин. после вынесения образца на воздух кривая 4 не совпадает с кривой 1 (рис. 1).

Поскольку спектрофотометрические измерения коэффициентов отражения $R(\lambda)$ и пропускания $T(\lambda)$ пленок меди в той же вакуумкамере, в которой они осаждались, технически трудно осуществимы, нужно было разработать такой метод предохранения пленок от окисления, который позволил бы производить соответствующие измерения вне вакуума. Примененный нами метод заключается в заливке свежеприготовленного образца вакуумной жидкостью (масло ВМ-1), химически инертной по отношению к пленке.

Опуская технические подробности, остановимся вкратце на методике приготовления образцов. На расстоянии 23 см от испарителя на рельсах помещались две стеклянные подложки, размером 75×25 мм. Непосредственно под ними находилась описанная в [9, 10] вращающаяся маска, обеспечивающая линейное изменение времени экспозиции молекулярного пучка вдоль длинной стороны подложки на участке в 50 мм. Это давало возможность получить медную пленку в виде достаточно пологого клина и исследовать толщинную зависимость оптических свойств на изготовленном в одинаковых условиях образце. Остальная часть одной из подложек экранировалась для получения необходимого при фотометри-

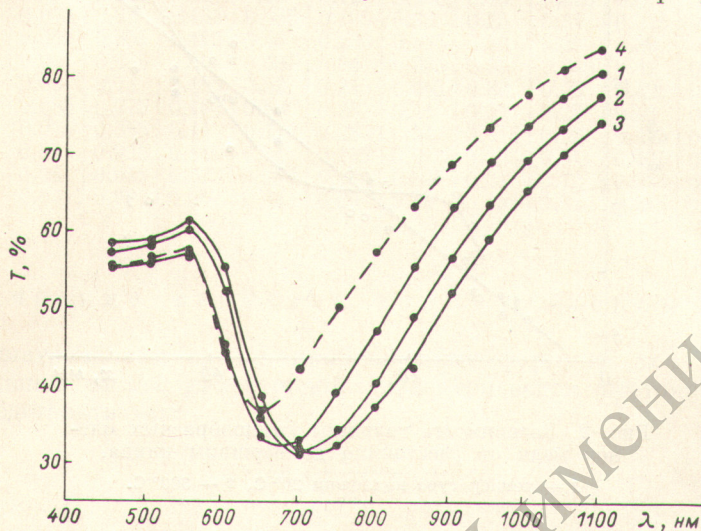


Рис. 1. Зависимость $T(\lambda)$ медной пленки.

1—3 сняты соответственно через 0.75, 5 и 20 час. после вынесения на воздух, 4 — через 0.75 часа после вынесения на воздух повторно отожженной пленки.

ровании чистого участка стеклянной поверхности. Вторая подложка экранировалась вдоль длинной стороны стеклянным ножом для получения ступеньки, высота которой затем измерялась. Подложки можно было нагревать до 300°C с помощью расположенной над ними печи.

Рядом с первой подложкой располагалась специальная кювета. После испарения меди и последующего охлаждения образцов первый из них с помощью рычага перемещался по рельсам и закрывал кювету. Через специальную систему кювета заполнялась предварительно прокипяченным в вакууме (для удаления газов) маслом. После этого образец с помощью пружин прижимался к корпусу кюветы. Таким образом, исследуемая пленка оказывалась внутри залитой маслом кюветы. Затем второй образец сдвигался с экранирующего ножа и покрывался толстым слоем серебра.

Описанным образом были приготовлены образцы при температурах подложки 20 и 300°C . Их оптические характеристики не изменялись за необходимое для измерений время.

Измерения

Поскольку показатель преломления масла ВМ-1 близок к показателю преломления стекла, с достаточной степенью точности можно считать, что исследуемые пленки погружены в среду с диэлектрической проницаемостью $\epsilon_0 = 2.25$. В этом случае коэффициенты отражения R и R' (со стороны масла и подложки) равны друг другу и задача сводится к измерению двух спектральных зависимостей: $R(\lambda)$ и $T(\lambda)$.

Коэффициенты пропускания измерялись через каждые 5 мм вдоль клинообразной пленки на спектрофотометре СФ-5 относительно свободного от пленки участка. Коэффициенты отражения измерялись на этом же приборе [11] в тех же местах образца, что и T со стороны подложки относительно алюминиевого зеркала; отражение на стенках кюветы и поглощение света в масле и стекле учитывались.

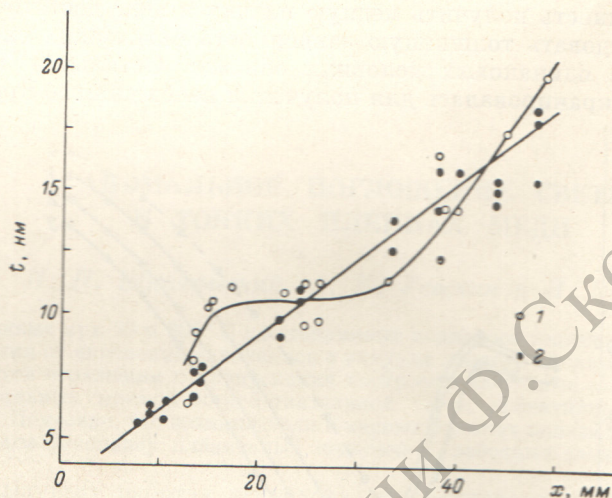


Рис. 2. Зависимость толщины клинообразных пленок меди от расстояния до вершины клина.

1 — температура подложки 20° С, 2 — 300° С.

Результаты измерений R и T тонких пленок меди, осажденных на стеклянные подложки при температурах 20 и 300° С, приведены соответственно в табл. 1 и 2. В этих таблицах указаны усредненные толщины пленок, полученные в результате измерений интерферометрическим методом [12] на втором образце. Зависимость толщины t клинообразной пленки от расстояния x до вершины клина приведена на рис. 2. Обращает на себя внимание ступенька на кривой $t(x)$, относящейся к полученному при комнатной температуре подложки образцу. Такое поведение кривой $t(x)$ было наблюдеено для клинообразной пленки теллура и объяснено в [9].

Таблица 1

| λ , нм | $t = 10$ нм | | $t = 10.7$ нм | | $t = 10.8$ нм | | $t = 12.2$ нм | | $t = 14.6$ нм | | $t = 17.6$ нм | |
|----------------|-------------|-------|---------------|-------|---------------|-------|---------------|-------|---------------|-------|---------------|-------|
| | R | T | R | T | R | T | R | T | R | T | R | T |
| 400 | 0.055 | 0.775 | 0.065 | 0.685 | 0.075 | 0.645 | 0.085 | 0.62 | 0.10 | 0.585 | 0.11 | 0.56 |
| 450 | 0.05 | 0.79 | 0.06 | 0.685 | 0.07 | 0.64 | 0.08 | 0.605 | 0.09 | 0.57 | 0.10 | 0.54 |
| 500 | 0.035 | 0.805 | 0.05 | 0.695 | 0.06 | 0.645 | 0.07 | 0.61 | 0.08 | 0.575 | 0.09 | 0.54 |
| 550 | 0.03 | 0.81 | 0.04 | 0.705 | 0.05 | 0.66 | 0.06 | 0.63 | 0.065 | 0.60 | 0.075 | 0.57 |
| 575 | 0.03 | 0.795 | 0.04 | 0.685 | 0.055 | 0.645 | 0.065 | 0.615 | 0.075 | 0.59 | 0.09 | 0.56 |
| 600 | 0.03 | 0.77 | 0.05 | 0.635 | 0.065 | 0.585 | 0.08 | 0.555 | 0.095 | 0.525 | 0.11 | 0.50 |
| 625 | 0.03 | 0.76 | 0.055 | 0.60 | 0.08 | 0.54 | 0.095 | 0.505 | 0.11 | 0.47 | 0.13 | 0.435 |
| 650 | 0.03 | 0.76 | 0.06 | 0.585 | 0.085 | 0.52 | 0.115 | 0.475 | 0.125 | 0.44 | 0.145 | 0.40 |
| 675 | 0.03 | 0.77 | 0.06 | 0.58 | 0.09 | 0.51 | 0.11 | 0.46 | 0.125 | 0.42 | 0.155 | 0.375 |
| 700 | 0.03 | 0.775 | 0.065 | 0.58 | 0.095 | 0.51 | 0.115 | 0.45 | 0.135 | 0.41 | 0.16 | 0.365 |
| 725 | 0.03 | 0.79 | 0.07 | 0.59 | 0.10 | 0.51 | 0.12 | 0.45 | 0.145 | 0.40 | 0.165 | 0.355 |
| 750 | 0.03 | 0.805 | 0.07 | 0.605 | 0.10 | 0.52 | 0.125 | 0.455 | 0.145 | 0.40 | 0.17 | 0.35 |
| 800 | 0.03 | 0.84 | 0.065 | 0.635 | 0.095 | 0.545 | 0.12 | 0.47 | 0.145 | 0.405 | 0.175 | 0.35 |
| 850 | 0.03 | 0.865 | 0.065 | 0.675 | 0.09 | 0.58 | 0.115 | 0.495 | 0.145 | 0.42 | 0.175 | 0.365 |
| 900 | 0.025 | 0.89 | 0.06 | 0.715 | 0.09 | 0.62 | 0.12 | 0.53 | 0.145 | 0.445 | 0.16 | 0.385 |
| 1000 | 0.02 | 0.93 | 0.055 | 0.79 | 0.08 | 0.70 | 0.095 | 0.605 | 0.135 | 0.51 | 0.165 | 0.44 |

Таблица 2

| λ , нм | $t = 4.6$ нм | | $t = 6.0$ нм | | $t = 7.7$ нм | | $t = 9.2$ нм | | $t = 11$ нм | | $t = 14$ нм | | $t = 17$ нм | |
|----------------|--------------|-------|--------------|-------|--------------|-------|--------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|
| | R | T | R | T | R | T | R | T | R | T | R | T | R | T |
| 400 | 0.02 | 0.885 | 0.035 | 0.765 | 0.06 | 0.66 | 0.08 | 0.58 | 0.10 | 0.51 | 0.145 | 0.415 | 0.175 | 0.355 |
| 450 | 0.02 | 0.875 | 0.04 | 0.745 | 0.06 | 0.66 | 0.085 | 0.55 | 0.11 | 0.48 | 0.15 | 0.39 | 0.19 | 0.33 |
| 500 | 0.02 | 0.88 | 0.04 | 0.75 | 0.06 | 0.665 | 0.09 | 0.55 | 0.11 | 0.485 | 0.155 | 0.385 | 0.19 | 0.33 |
| 550 | 0.02 | 0.88 | 0.04 | 0.75 | 0.065 | 0.64 | 0.095 | 0.555 | 0.11 | 0.49 | 0.155 | 0.405 | 0.19 | 0.35 |
| 575 | 0.025 | 0.855 | 0.045 | 0.705 | 0.08 | 0.58 | 0.12 | 0.485 | 0.16 | 0.425 | 0.215 | 0.36 | 0.25 | 0.32 |
| 600 | 0.03 | 0.85 | 0.075 | 0.65 | 0.135 | 0.485 | 0.195 | 0.38 | 0.25 | 0.31 | 0.325 | 0.25 | 0.375 | 0.22 |
| 625 | 0.03 | 0.87 | 0.085 | 0.655 | 0.165 | 0.46 | 0.235 | 0.335 | 0.30 | 0.25 | 0.39 | 0.175 | 0.45 | 0.15 |
| 650 | 0.035 | 0.88 | 0.09 | 0.685 | 0.165 | 0.48 | 0.24 | 0.335 | 0.31 | 0.245 | 0.41 | 0.15 | 0.465 | 0.12 |
| 675 | 0.035 | 0.90 | 0.09 | 0.73 | 0.165 | 0.53 | 0.245 | 0.365 | 0.32 | 0.26 | 0.425 | 0.145 | 0.485 | 0.10 |
| 700 | 0.03 | 0.92 | 0.085 | 0.775 | 0.165 | 0.58 | 0.25 | 0.41 | 0.32 | 0.29 | 0.43 | 0.155 | 0.495 | 0.10 |
| 750 | 0.025 | 0.95 | 0.075 | 0.855 | 0.14 | 0.71 | 0.235 | 0.54 | 0.315 | 0.39 | 0.425 | 0.205 | 0.50 | 0.125 |
| 800 | 0.025 | 0.965 | 0.06 | 0.905 | 0.115 | 0.81 | 0.195 | 0.67 | 0.285 | 0.51 | 0.405 | 0.265 | 0.475 | 0.16 |
| 900 | 0.02 | 0.985 | 0.04 | 0.955 | 0.07 | 0.905 | 0.13 | 0.825 | 0.22 | 0.72 | 0.375 | 0.44 | 0.46 | 0.255 |
| 1000 | 0.015 | 0.995 | 0.03 | 0.97 | 0.05 | 0.94 | 0.09 | 0.89 | 0.155 | 0.82 | 0.345 | 0.605 | 0.445 | 0.375 |

Оптические свойства тонких пленок меди

В рассматриваемом случае приближенные формулы для мнимой и действительной частей эффективной диэлектрической постоянной [3] можно представить так:

$$\epsilon_2 = \frac{n_0 \lambda}{2\pi t} \frac{1 - R - T}{T} \quad (1)$$

и

$$\epsilon_1 - \epsilon_0 = \pm \frac{n_0 \lambda}{2\pi t} \frac{1}{T} \sqrt{4RT - (1 - R - T)^2}. \quad (2)$$

Так как R и T измерялись на одном, а t , хотя и на одновременно приготовленном, но другом образце, более корректно рассчитывать частотные зависимости величин $\epsilon_2 t$ и $(\epsilon_1 - \epsilon_0) t$. Вместе с тем мы приводим взятые из рис. 2 значения толщин; по нашей оценке, они отличаются не более чем на 10–15% от истинных.

Результаты таких расчетов для медных пленок, осажденных на подложку при 20° С, приведены на рис. 3. При расчетах в (2) был взят положительный знак. Спектральные зависимости $\epsilon_2 t$ исследованных пленок согласуются с данными [5–8]. Как и для серебряных [1] и золотых [2] пленок, максимум кривой поглощения с ростом толщины смещается в длинноволновую часть спектра. Но с ростом толщины у медных пленок не наблюдается такого размытия полосы поглощения, как в [1, 2]. На частотных зависимостях $(\epsilon_1 - \epsilon_0) t$ обнаружена отсутствующая в [1, 2] особенность: в коротковолновой области наблюдается пик, увеличивающийся с ростом толщины. Этот пик лежит вблизи находящегося при $\omega = 3.3 \cdot 10^{15}$ сек.⁻¹ пика действительной части диэлектрической постоянной ϵ_{1m} массивной меди [13], обусловленной междузонными переходами электронов. К сожалению, в [5–8] зависимости $(\epsilon_1 - \epsilon_0) t$ не строились.

На рис. 4 приведены частотные зависимости $\epsilon_2 t$ и $(\epsilon_1 - \epsilon_0) t$ медных пленок, осажденных на горячую подложку. Поскольку для пленок толщиной 14 и 17 нм эти величины весьма велики, вследствие чего формулы (1) и (2) могут дать неверные результаты, мы произвели их корректировку по точным формулам. Аномальная полоса поглощения здесь выражена резче, чем на рис. 3. Как и у островковых серебряных и золотых пленок [4], с ростом толщины максимум кривой поглощения смещается в область низких частот. Для пленок сопоставимых толщин он расположен в более длинноволновой части спектра, чем в [4]. Максимумы полос по-

глощения осажденных на горячую подложку медных пленок лежат в более коротковолновой части спектра, чем на рис. 3.

На частотных зависимостях $(\epsilon_1 - \epsilon_0)t$ для пленок толщиной 11, 14 и 17 нм обнаруживается такой же пик, как и на рис. 3. Для более тонких пленок пик не виден, по-видимому, из-за его уменьшения и крутого хода частотной зависимости $(\epsilon_1 - \epsilon_0)t$ в этой области спектра.

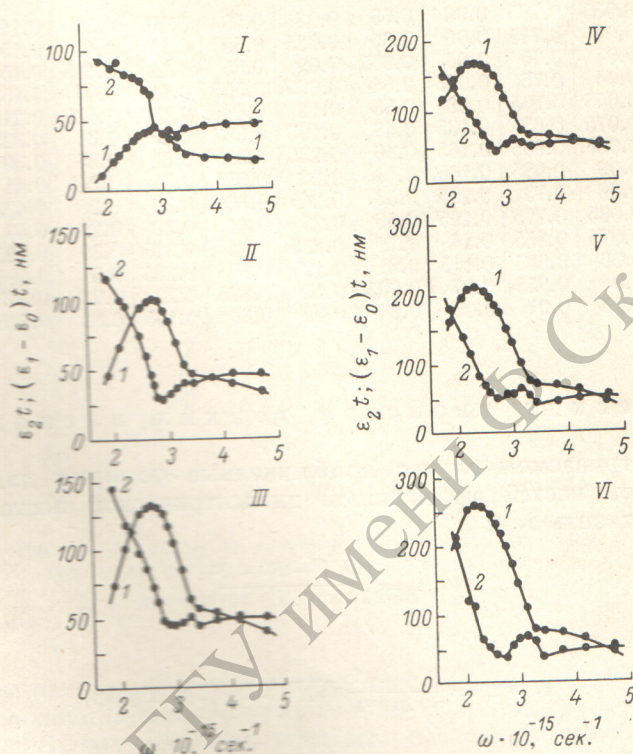


Рис. 3. Частотные зависимости $\epsilon_2 t$ — кривые 1 и $(\epsilon_1 - \epsilon_0)t$ — кривые 2 медных пленок, осажденных при 20° С. I—VI соответствуют толщинам 10, 10.7, 10.8, 12.2, 14.6 и 17.6 нм.

Обсуждение результатов измерений

Совместные оптические и электронно-микроскопические исследования одних и тех же неокисленных медных пленок технически трудно осуществимы. Но поскольку частотные зависимости рис. 3 и 4 подобны аналогичным зависимостям серебряных и золотых пленок, а также, принимая во внимание подобие оптических свойств массивных слоев меди, серебра и золота, можно утверждать, что такое же подобие существует и в их структуре. Тогда резонансный характер аномального поглощения медных пленок может быть объяснен плазменными колебаниями свободных электронов в гранулах.

Из выражений (13) и (14) работы [4] для ϵ_2 и ϵ_1 получаем

$$\epsilon_2 t = \frac{qt\omega_p^2 \gamma \omega}{(\omega_{0\epsilon q}^2 - \omega^2)^2 - \gamma^2 \omega^2} \quad (3)$$

и

$$(\epsilon_1 - \epsilon_0)t = (\epsilon_{1\text{KB}} - \epsilon_0)qt + \frac{qt\omega_p^2 (\omega_{0\epsilon q}^2 - \omega^2)}{(\omega_{0\epsilon q}^2 - \omega^2)^2 - \gamma^2 \omega^2}, \quad (4)$$

где ω_p и $\omega_{0\epsilon q}$ — плазменная и резонансная частота, γ — полуширина полосы поглощения, q — фактор заполнения, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная окружающей гранулы среды и $\epsilon_{1\text{KB}}$ — действительная часть

диэлектрической постоянной, связанной с квантовым поглощением света внутри металлических гранул. При $\omega = \omega_{0\text{с}q}$

$$\epsilon_2 t = q t \omega_p^2 / \gamma \omega_{0\text{с}q} \quad (5)$$

и

$$(\epsilon_1 - \epsilon_0) t = (\epsilon_{1\text{кв.}} - \epsilon_0) q t. \quad (6)$$

Подставив экспериментально найденные значения $\epsilon_2 t$, γ и $\omega_{0\text{с}q}$ в (5), а $(\epsilon_1 - \epsilon_0) t$ в (6), получим соответственно величины $q t \omega_p^2$ и $(\epsilon_{1\text{кв.}} - \epsilon_0) q t$.

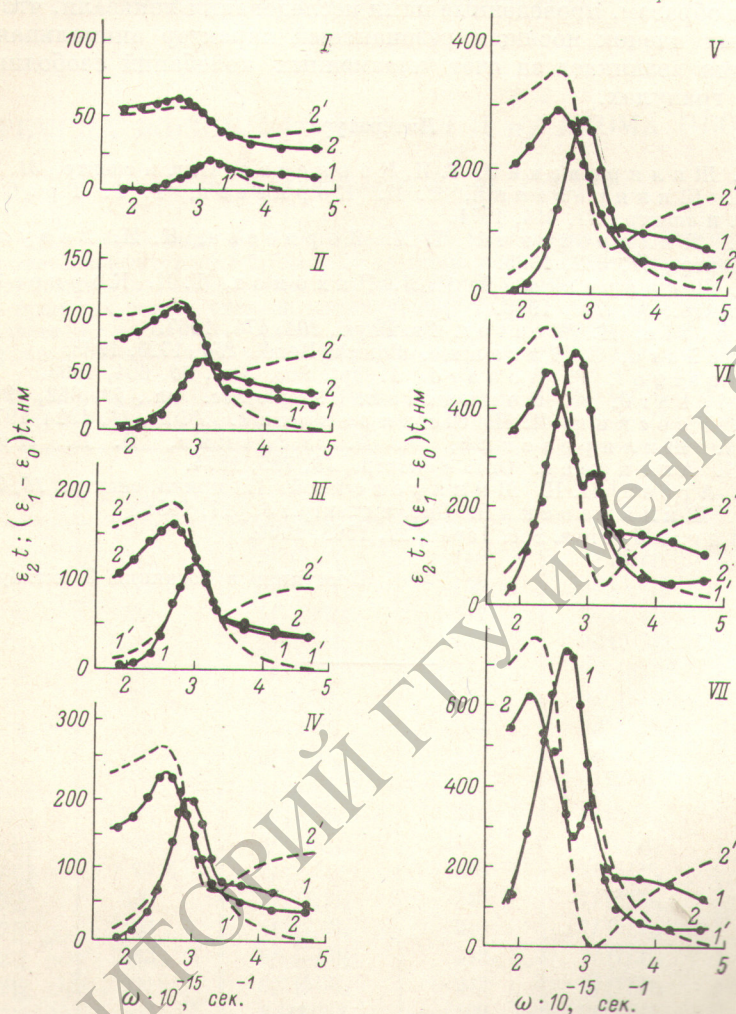


Рис. 4. Частотные зависимости $\epsilon_2 t$ — кривые 1 и $(\epsilon_1 - \epsilon_0) t$ — кривые 2 медных пленок, осажденных при 300°C .

1, 2 — экспериментальные; 1', 2' — рассчитанные по (6) и (7) кривые.
I—VII соответствуют толщинам 4.6, 6, 7.7, 9.2, 11, 14 и 17 нм.

Теперь легко построить по (3) и (4), частотные зависимости $\epsilon_2 t$ и $(\epsilon_1 - \epsilon_0) t$. Они приведены на рис. 4 для пленок меди с более четко выраженной островковой структурой.

Как следует из рис. 4, экспериментально найденные и рассчитанные частотные зависимости $\epsilon_2 t$ хорошо совпадают друг с другом, исключая коротковолновый край полосы поглощения. Как и в случае золота [4], это обусловлено поглощением, связанным с междзонами переходами электронов. Совпадение же соответствующих зависимостей $(\epsilon_1 - \epsilon_0) t$ носит скорее качественный характер. Заметим, что при построении расчетной кривой мы были вынуждены пренебречь довольно сильной частотной за-

висимостью $\epsilon_{1\text{кв}}$. Следует отметить, что оцененные по (6) величины $\epsilon_{1\text{кв}}$ неожиданно оказались значительно выше таковых массивной меди [13].

Заметим, что при γ^2 , малых по сравнению с $\omega_{\text{макс}}^2$, кривой (3), резонансная частота $\omega_{0\text{eq}}$ совпадает с последней. В противном случае

$$\omega_{0\text{eq}}^2 = \omega_{\text{макс}}^2 (\sqrt{4 + (\gamma^2/\omega_{\text{макс}}^2)} - 1). \quad (7)$$

Выражение (7) легко найти, приравняв нулю производную от ϵ_2 по ω .

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что и в случае медных пленок носящая резонансный характер аномальная полоса поглощения возникает за счет плазменных колебаний свободных электронов в гранулах.

Литература

- [1] И. Н. Шкляревский, Т. И. Корнеева. *Опт. и спектр.*, **31**, 270, 1971.
- [2] И. Н. Шкляревский, Т. И. Корнеева, Т. Г. Требенник. *Опт. и спектр.*, **31**, 414, 1971.
- [3] И. Н. Шкляревский, Т. И. Корнеева, К. Н. Зозуля. *Опт. и спектр.*, **27**, 332, 1969.
- [4] И. Н. Шкляревский, П. Л. Пахомов, Т. И. Корнеева. *Опт. и спектр.*, **34**, 729, 1973.
- [5] N. Cottin, H. Wolter. *Zs. Phys.*, **204**, 474, 1967.
- [6] J. Richard, S. Varenne. *Compt. Rend.*, **256**, 1726, 1963.
- [7] G. Rassigni, P. Rouard. *J. Opt. Soc. Am.*, **53**, 604, 1963.
- [8] J. Richard, A. Donnadien. *J. Opt. Soc. Am.*, **59**, 662, 1969.
- [9] А. И. Усоскин, И. Н. Шкляревский. *УФЖ*, **17**, 1924, 1972.
- [10] И. Н. Шкляревский, А. И. Усоскин, В. П. Лебедев, Е. Н. Алексеев. *Опт. и спектр.*, **36**, 785, 1974.
- [11] Л. А. Агеев, И. Н. Шкляревский. *Ж. прикл. спектр.*, **16**, 376, 1972.
- [12] И. Н. Шкляревский. *Опт. и спектр.*, **5**, 617, 1958.
- [13] E. Haga. *J. Phys. Soc. Japan*, **21**, 1508, 1966.

Поступило в Редакцию 3 октября 1973 г.