

ОПТИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА
ТОНКИХ ПЛЕНОК АМОРФНОЙ СУРЬМЫ

И. Н. Шкляревский и А. И. Усоскин

По измеренным значениям коэффициентов отражения, пропускания и по толщине полученных вакуумным осаждением тонких пленок аморфной сурьмы с помощью приближенных формул рассчитана толщинная зависимость оптических постоянных. При расчетах использовалась толщинная зависимость скачка фазы, возникающего при отражении света на границе слюда—сурьмяная пленка. Электронномикроскопические и электронографические исследования показали гранулярную структуру пленок сурьмы и их превращение при толщине ~ 10 нм из аморфного в кристаллическое состояние.

Введение

Тонкие металлические пленки в силу своих структурных особенностей и размерных эффектов обладают свойствами, в корне отличными от свойств массивного вещества. Так, например, связь между несущими резонансный характер полосами поглощения пленок благородных металлов и их гранулярной структурой ни у кого не вызывает сомнения. Эти полосы исчезают с ростом толщины слоя.

Оптические свойства тонких пленок других металлов практически не изучались; отсутствуют работы, в которых были бы проведены параллельные оптические и структурные исследования. Между тем тонкие пленки многих металлов могут представлять не только научный, но и практический интерес.

Расиньи [1], исследуя спектральную зависимость произведения мнимой части диэлектрической постоянной ϵ_2 на толщину пленки t для серии пленок железа, кобальта и никеля различной толщины, обнаружил монотонный ход этой зависимости. Отсутствие аномальной полосы поглощения в тонких пленках молибдена в видимой области спектра объясняется гомогенностью этих пленок [2]. Такой вывод не кажется правомерным. В связи с этим небезынтересно провести аналогичные исследования на металлических пленках с заведомо гранулярной структурой, естественно, исключив из рассмотрения благородные и щелочные металлы. В качестве такого объекта исследования были выбраны пленки сурьмы, структурные свойства которых детально исследованы [3-5].

Приготовление образцов

Пленки сурьмы осаждались в вакууме порядка $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. на стеклянные подложки. Испарение велось из вольфрамовой лодочки, расположенной на расстоянии 20 см от подложки. Чистота исходного материала 99.99%.

Как и в [3-5], на пленках сурьмы толщиной несколько большей 10 нм вскоре после их изготовления начинался рост сферолитов, размеры которых достигали 1-2 мм. В этих местах цвет из серого превращался в синий, пленка становилась оптически неоднородной. Нами исследовались однородные пленки сурьмы меньшей толщины. Пленки для оптических и

электронномикроскопических исследований изготавливались одновременным испарением сурьмы на рядом расположенные подложки. Так как отделить пленку сурьмы от стекла ни одним из известных способов не удалось, образцы для электронномикроскопических исследований осаждались на коллодиевую подложку, приготавливавшуюся следующим образом. На поверхность воды капалась капля слабого раствора коллодия в изоамилацетате. Капля растекалась по поверхности воды, а образовавшаяся после испарения растворителя тонкая коллодиевая пленка вылавливалась на отожженную и промытую в спирте сеточку.

Измерение коэффициентов отражения, пропускания и толщины пленок сурьмы

Измерение отражения I_R и $I_{R'}$ образцов соответственно со стороны пленки и со стороны подложки и пропускания I_T проводилось на установке, подобной описанной в [6]. Предварительно измерив коэффициенты отражения и поглощения стеклянной подложки, можно было рассчитать коэффициенты отражения R и R' и пропускания T , как это сделано, например, в [7].

Толщины сурьмяных пленок измерялись после проведения спектрофотометрических исследований интерферометрическим методом [8]. Использование линий равного хроматического порядка низких (до 5-6) порядков, позволило улучшить точность измерений.

На рис. 1 приведена зависимость R , R' и T сурьмяных пленок для трех длин волн: 460, 550 700 нм от толщины. Как следует из рис. 1, величины R несколько убывают, а T возрастают с ростом длины волны. Кривые $R'=f(t)$ для всех трех длин волн пересекаются практически в одной точке, соответствующей $t \sim 9$ нм и $R' \sim 3\%$, т. е. при определенной толщине коэффициент отражения пленки сурьмы со стороны подложки практически постоянен и не зависит от длины волны. Аналогичное явление для пленок железа и никеля обнаружено в [1].

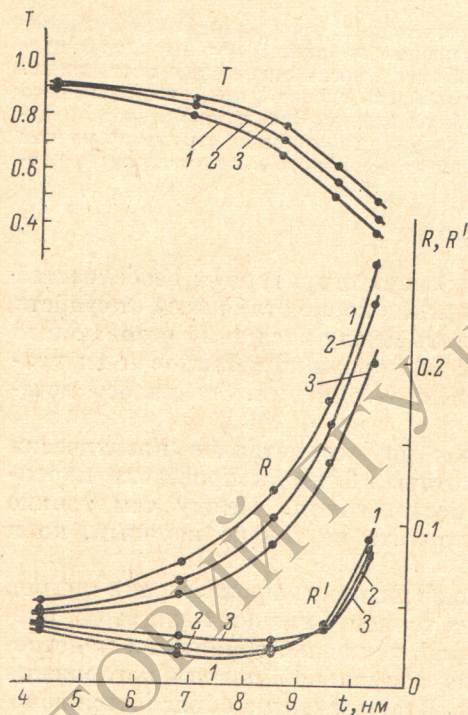


Рис. 1. Зависимость R , R' и T от толщины пленок сурьмы. Кривые 1—3 соответствуют $\lambda=460, 550$ и 700 нм.

Структурные исследования

Электронномикроскопические исследования пленок сурьмы были проведены на электронном микроскопе УЭМВ-100В с разрешающей способностью 8 Å. На рис. 2 приведены соответствующие фотографии, относящиеся к пленкам сурьмы различной толщины; увеличение 120 000. В диапазоне толщин $t=4-9$ нм у слоев сурьмы наблюдается гранулярная структура. При $t \sim 10$ нм между гранулами возникают мостики. Это та критическая толщина пленки, выше которой наблюдается рост сферолитов.

Проведенные на том же электронном микроскопе электронографические исследования показали, что пленки сурьмы при $t \leq 10$ нм. аморфны, а при $t > 10$ нм имеют кристаллическую структуру. Соответствующие электронограммы приведены на рис. 2, д и е. Любопытно отметить, что электронномикроскопический снимок пленки сурьмы с кристаллической

структурой (рис. 2, ж) имеет такую же губчатую структуру, как и снимок рис. 2, з, соответствующий аморфной сурьме.

Иногда пленки аморфной сурьмы толщиной $t < 10$ нм, как и в [5], под воздействием электронного пучка начинали кристаллизоваться. При этом конфигурация гранул сурьмы почти не изменялась.

Расчет оптических постоянных

Расчеты эффективных оптических постоянных аморфных пленок сурьмы производились по приближенным формулам [9, 10] для R , R' и T . С помощью этих формул, зная R , R' и T и толщину пленки t , можно найти действительную ϵ_1 [9] и мнимую ϵ_2 [11] части диэлектрической постоянной пленки

$$\epsilon_2 = 2n_1k_1 = \frac{2n_2}{\gamma} \frac{1 - R - T}{T} = \frac{2n_0}{\gamma} \frac{1 - R' - T}{T} \quad (1)$$

и

$$\epsilon_1 = n_1^2 - k_1^2 = \frac{n_0^2 + n_2^2}{2} \pm \frac{1}{\gamma} \sqrt{8n_0n_2 \frac{R + R'}{T} - (2\gamma n_1k_1)^2 - 4(n_2 - n_0)^2 + \frac{\gamma^2}{4}(n_2^2 - n_0^2)^2}, \quad (2)$$

где n_1 и k_1 — соответственно эффективные показатели преломления и поглощения пленки сурьмы, n_0 и n_2 — показатели преломления ограничивающих пленку сред и $\gamma = 4\pi t/\lambda$.

Формула (2) дает два значения ϵ_1^+ и ϵ_1^- , связанные с двумя знаками перед радикалом, из которых только одно имеет физический смысл. Совместное решение ϵ_2 , ϵ_1^+ и ϵ_2 , ϵ_1^- для данной длины волны λ приводит к двум парам значений оптических постоянных пленки сурьмы n_1^+ , k_1^+ и n_1^- , k_1^- . Для правильного выбора оптических постоянных нужны дополнительные исследования.

С помощью выведенной нами ранее [12] приближенной формулы для скачка фазы, возникающего при отражении света от поглощающей пленки со стороны подложки, можно рассчитать соответственно два значения скачка фазы δ^+ и δ^- и сравнить их с экспериментально измеренной величиной. Такое сравнение позволит выбрать правильное значение δ , а следовательно, n_1 и k_1 .

Величина $\tan \delta$ для случая $n_0 = 1$ запишется так:

$$\tan \delta = \frac{-\gamma B + \gamma^2 C}{D - \gamma E - \gamma^2 F}, \quad (3)$$

где $B = n_2(n_1^2 - k_1^2 - 1)$, $C = n_1k_1n_2$, $D = n_2^2 - 1$, $E = 2n_1k_1$, $F = 0.25[(n_1^2 - k_1^2 - 1)(n_1^2 - k_1^2 + n_2^2) + 4n_1^2k_1^2]$.

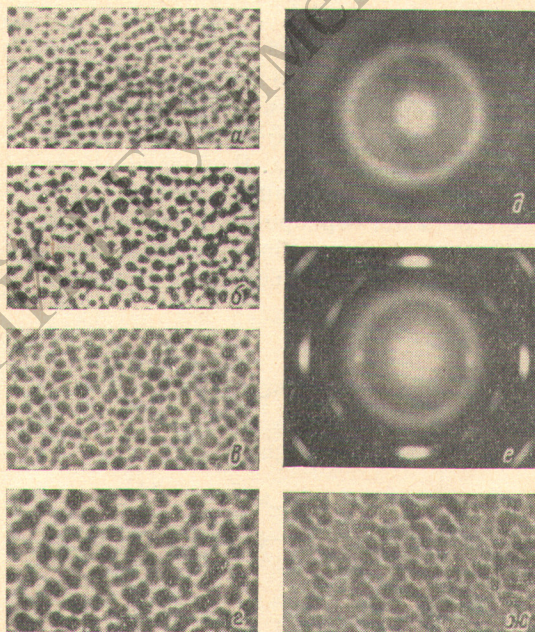


Рис. 2. Электронномикроскопические и электроннографические снимки пленок сурьмы.

а-з — аморфная сурьма толщиной соответственно 4, 6.5, 8.5 и 9.5 нм, ж — кристаллическая сурьма толщиной 10 нм, д и е — электронограммы, соответствующие слоям а-з и ж.

Для того чтобы проследить толщинную зависимость скачка фазы, возникающего при отражении света со стороны подложки, мы применили ранее описанный метод [13]. На одну сторону плоскопараллельного лепестка слюды наносился частично прозрачный слой серебра, как показано на рис. 3 слева. На вторую сторону в области I осаждался такой же слой серебра, в областях II и III — клинообразная пленка сурьмы,

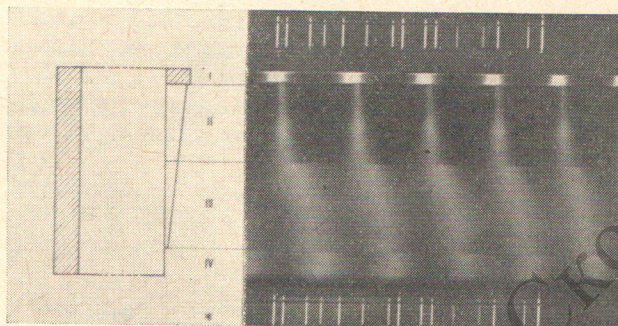


Рис. 3. Схема образца (слева) и соответствующая ему интерферограмма (справа).

область IV соответствует чистой поверхности слюды. В области II тотчас же после осаждения начинается кристаллизация сурьмы, область III соответствует аморфной фазе.

Такой образец помещался перед щелью спектрографа ДФС-4 по схеме Толанского и фотографировались линии равного хроматического порядка в проходящем свете в спектральном диапазоне 400–700 нм. Длинноволновая часть этой интерферограммы приведена на рис. 3 справа. В области IV интерференционные линии относятся к части образца серебро—слюда—воздух, в области I — серебро—слюда—серебро. Замена воздуха серебром приводит

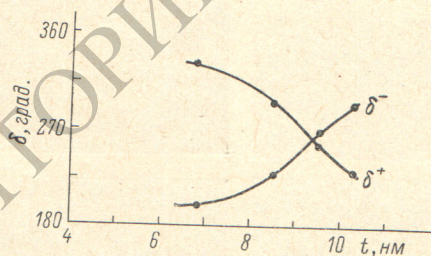


Рис. 4. Зависимость скачков фазы от толщины пленок.

δ^+ рассчитана по n_1^+ и k_1^+ , δ^- — по n_1^- и k_1^- .

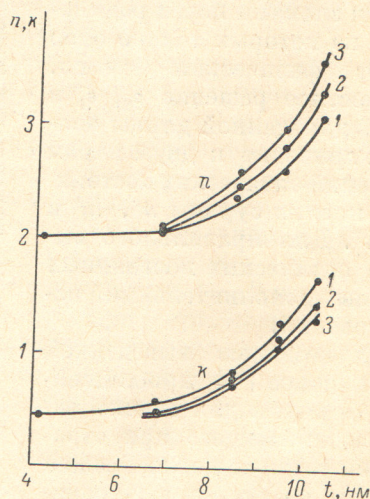


Рис. 5. Зависимость оптических постоянных от толщины пленок аморфной сурьмы.

Кривые 1—3 соответствуют $\lambda=460$, 550 и 700 нм.

к смещению интерференционных линий в коротковолновую часть спектра примерно на треть порядка [13]. Ход интерференционных линий (одинаковый во всей исследованной области) между этими двумя участками образца дает качественную картину толщинной зависимости скачка фазы для пленки сурьмы. С уменьшением толщины клина линии смещаются в коротковолновую часть спектра, на границе II—III между кристаллической и аморфной сурьмой претерпевают скачок и продолжая смещаться в коротковолновую часть спектра подходят к линиям системы серебро—слюда—воздух с большими на единицу интерференционными порядками.

Аналогичная картина наблюдалась для серебряных и золотых пленок в длинноволновой части спектра [13].

Такой ход интерференционных линий соответствует росту δ до 2π с уменьшением толщины пленки до нуля; так как скачок фазы на границе слюда—воздух равен нулю, как и в [13] предполагается скачкообразное изменение фазы на 2π при появлении пленки, которое на интерферограмме не может быть выявлено. Таким образом, уже из обзорного снимка следует, что величины δ для пленок аморфной сурьмы лежат в области $180 \div 360^\circ$, возрастаая с уменьшением толщины.

На рис. 4 приведены толщинные зависимости δ^+ и δ^- , рассчитанные по двум парам величин n_1 и k_1 для $\lambda=700$ нм. Так как значение тангенса дает δ с точностью до 180° , при построении этих кривых мы учли, что $180^\circ < \delta < 360^\circ$. Сопоставление рис. 4 с интерферограммой рис. 3 дает совпадение расчета и эксперимента для величин δ^+ . Таким образом, физический смысл имеют оптические постоянные n_1^+ и k_1^+ .

Зависимость оптических постоянных пленок аморфной сурьмы от их толщины приведена на рис. 5. Во всей видимой области спектра n_1 и k_1 монотонно возрастают с ростом толщины пленки. При малых значениях R и R' относительная ошибка измерений возрастает. Влияние этой ошибки становится более существенным при малых толщинах и больших длинах волн, что следует из вида формулы (2). По этой причине n_1 и k_1 для пленки с $t=4$ нм можно было рассчитать только для $\lambda=460$ нм, а для пленок с $t < 4$ нм расчет n_1 и k_1 оказался невозможным.

Построенная нами спектральная зависимость ϵ_1 и ϵ_2 для пленок различной толщины не дает оптических аномалий, присущих гранулярным пленкам благородных металлов. Это следует и из рис. 5. Таким образом, отсутствие аномальной полосы поглощения не может свидетельствовать о гомогенности слоя. И, наоборот, наличие гранул не всегда приводит к появлению аномальных полос поглощения. Причина этого, по-видимому, связана с состоянием электронов в гранулах металла.

Авторы весьма признательны А. С. Бреславскому и Ю. С. Верлинскому за любезно сделанные электронномикроскопические снимки.

Литература

- [1] G. Rasigni. *Rev. d'Optique*, **41**, 566, 1962.
- [2] G. Pierre, P. Roger. *C. r. Acad. sci.*, **269**, B1320, 1969.
- [3] А. И. Фример. *ДАН СССР*, **63**, 255, 1948.
- [4] H. Levinstein. *J. Appl. Phys.*, **20**, 306, 1949.
- [5] K. Bahadur, K. L. Chaudhary. *Appl. Phys. Letters*, **15**, 277, 1969.
- [6] Ch. Dufour. *Ann. Phys.*, **6**, 5, 1951.
- [7] И. Н. Шкляревский, Т. И. Корнеева. *Опт. и спектр.*, **24**, 744, 1968.
- [8] И. Н. Шкляревский. *Опт. и спектр.*, **5**, 617, 1958.
- [9] H. Schorper. *Zs. Phys.*, **130**, 565, 1951.
- [10] И. Н. Шкляревский, О. И. Шкляревский. *Опт. и спектр.*, **27**, 654, 1969.
- [11] H. Wolter. *Zs. Phys.*, **105**, 269, 1937.
- [12] И. Н. Шкляревский, О. И. Шкляревский, А. И. Усоскин. *Опт. и спектр.*, **29**, 1144, 1970.
- [13] И. Н. Шкляревский, Т. И. Корнеева, Н. А. Носуленко, А. И. Рыбалка. *Опт. и спектр.*, **29**, 190, 1970.

Поступило в Редакцию 22 июня 1970 г.