

В.П. КЛАДЬКО, О.Й. ГУДИМЕНКО, С.Б. КРИВИЙ, П.М. ЛИТВИН,  
Е.Б. КАГАНОВИЧ, І.М. КРИЩЕНКО, Е.Г. МАНОЙЛОВ

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України  
(Просп. Науки, 41, Київ 03028; e-mail: dept\_5@isp.kiev.ua)

## РЕФЛЕКТОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОПОРИСТИХ ПЛІВОК З МАСИВОМ НАНОЧАСТИНОК ЗОЛОТА

УДК 548.73, 538.9,  
546.59

Вивчено вплив умов формування імпульсним лазерним осадженням плівок з наночастинками золота на їх пористість із застосуванням рентгенівської рефлектометрії. Одержано плівки двох типів: з прямого високоенергетичного та зворотного низькоенергетичного потоків частинок ерозійного факела при залишковому тиску  $p = 10^{-2}$  Па і тиску аргону  $p_{Ar} = 5-100$  Па. Встановлено, що пористість плівок першого типу, одержаних при  $p = 10^{-2}$  та  $p_{Ar} \leq 5$  Па, становить 0,1 і 1%. Для цих плівок плазмонні властивості пов'язані з поширенням поверхневих плазмон-поляритонних хвиль. З подальшим підвищенням тиску аргону до 100 Па пористість зростає до  $\approx 30\%$ . Показано, що для плівок другого типу, осаджених при  $p_{Ar} = 5-100$  Па на підкладку, яка розташована в площині мішені, пористість становить 30-70% та залежить від положення ділянки плівки відносно осі факела. Всі плівки з пористістю більшою за 20% є нанокompatивними структурами з масивами наночастинок золота. На них спостерігається збудження локальних поверхневих плазмонів.

*Ключові слова:* плазмоніка, нанокompatивні плівки, наночастинки золота, метод імпульсного лазерного осадження, пористість плівки, рентгенівська рефлектометрія.

### 1. Вступ

Плівки пористого золота (por-Au) є нанокompatивними, що включають наночастинки золота (Au НЧ) та нанопори. Визначні оптичні властивості Au НЧ пов'язані з плазмонним поглинанням електромагнітних хвиль. Поглинання зумовлює когерентні колективні осциляції вільних електронів, що зазнають конфайнменту в наночастинках. Традиційні колоїдні Au НЧ отримують хімічним способом у монодисперсному вигляді. Дипольний пік поглинання спостерігається і в Au НЧ, що занурені в тверде, рідке або газоподібне середовище. Оптичні властивості Au НЧ залежать від розмірів, форми НЧ, їх діелектричного оточення, просторової організації, відстані між НЧ та від пористості наноструктур з Au НЧ. Оптичні властивості визначають можливість їх застосування в оптоелектроніці, фотоніці, наноплазмоніці, сенсоріці, біології, медицині в ролі мембран, каталізаторів, для детектування аналітів, для підкладок

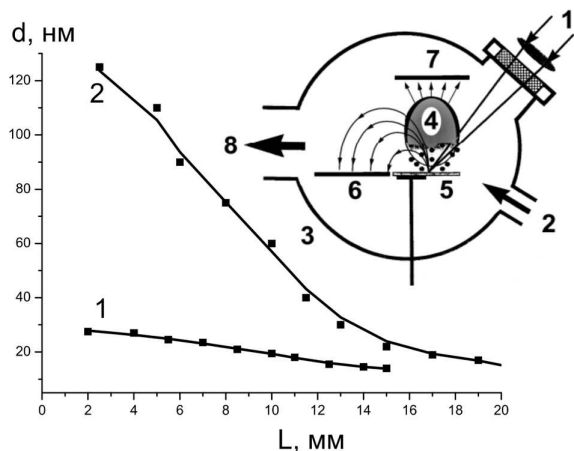
для поверхнево-підсиленого комбінаційного розсіювання світла (surface-enhanced Raman scattering, SERS), для підсилення флуоресценції молекул і фотолюмінесценції Si, Ge квантових точок та ін. [1].

Актуальною задачею є розробка способів отримання плівок з керованими плазмонними властивостями для сенсорних наноструктур, SERS підкладок. В останньому випадку це пов'язано не тільки з великою внутрішньою поверхнею для аналітів, а і з можливостями формування в порах "гарячих плям", точок з високими значеннями електромагнітних локальних полів, які в основному і забезпечують підсилення комбінаційного розсіювання світла аналітом.

Відомі пористі системи, в яких стінки пор шаблонів з оксидів алюмінію, кремнію, одержаних електрохімічним травленням, покриті тонким шаром благородних металів [2]. Існує мало способів отримання пористих плівок золота, які не вимагають використання шаблонів. У [3] був запропонований спосіб формування тонких мезопористих Au мембран, що полягає у селективному травленні срібла зі сплаву Ag/Au. Серед вакуумних ме-

© В.П. КЛАДЬКО, О.Й. ГУДИМЕНКО, С.Б. КРИВИЙ,  
П.М. ЛИТВИН, Е.Б. КАГАНОВИЧ,  
І.М. КРИЩЕНКО, Е.Г. МАНОЙЛОВ, 2014

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2014. Т. 59, № 9



**Рис. 1.** Залежності товщин плівок  $\text{por-Au}$ ,  $\text{V}$ , від відстані ділянки плівки відносно осі ерозійного факела  $d(L)$ . На вставці – схема вакуумної установки ІЛО: 1 – промінь лазера, 2 – напуск газу, 3 – вакуумна камера, 4 – ерозійний факел, 5 – мішень, 6, 7 – підкладки, 8 – до вакуумного насоса

тодів формування плівок з масивами  $\text{Au(Ag)}$  НЧ особливе місце займає метод імпульсного лазерного осадження (ІЛО) [4, 5]. Традиційно осадження проводять з прямого потоку частинок ерозійного факела на підкладку, що розташована по нормалі до мішені. При цьому в умовах високого вакууму отримують суцільні “непористі” плівки. В літературі ми не зустрічали результатів досліджень пористості плівок з масивами  $\text{Au(Ag)}$  НЧ, одержаних методом ІЛО навіть при значних тисках газу в камері.

У наших попередніх роботах [6–9] були одержані пористі плівки ( $\text{por-Si(Ge)}$ ,  $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{por-Au(Ag)}$ ) методом ІЛО при осадженні зі зворотного потоку частинок ерозійного факела на підкладку, що розташована в площині мішені. Були частково досліджені їх структурні та оптичні властивості, показані деякі можливості щодо використання в оптоелектроніці, сенсориці, для SERS підкладок та ін. Але не було одержано достатньої інформації щодо пористості плівок, її залежності від умов формування, впливу пористості на оптичні властивості плівок. Це частково зумовлено тим, що методи характеристики пористості тонких плівок відстають від технологій формування.

Відомі методи реєстрації пористості наноструктур шляхом контролю газової адсорбції, густини (гравіметричні дослідження) та оптичних вла-

стивостей на основі моделей ефективного середовища. Серед них має значні переваги метод рентгенівської рефлектометрії, що ґрунтується на дослідженні ефекту повного зовнішнього відбивання (ПЗВ) рентгенівських променів від досліджуваних зразків. Визначене з рефлектометрії значення критичного кута  $\theta_{cr}$  несе інформацію про густину плівки, з якої відповідно визначають пористість [10–12]. У літературі наведено дані по вимірюваннях густини плівок для визначення пористості шарів  $\text{por-Si}$  [11, 12], для досліджень лазерного випаровування плівок  $\text{SiO}_2$  з поверхні кремнію [10] та ін. Нам невідомо використання методу рентгенівської рефлектометрії для дослідження пористості плівок золота. Мета даної роботи – вивчення впливу умов формування імпульсним лазерним осадженням плівок золота на їх пористість, що визначається методом рентгенівської рефлектометрії, та дослідження зв'язків пористості та плазмонних властивостей плівок.

## 2. Методика експерименту

Плівки з масивом  $\text{Au}$  НЧ отримували методом імпульсного лазерного осадження (рис. 1, вставка) з прямого та зворотного потоку наночастинок ерозійного факела (4) в вакуумній камері (3) з залишковим тиском  $10^{-2}$  Па та при тиску аргону (2)  $p_{Ar} = 5\text{--}100$  Па відповідно на підкладки (7, 6), що розташовані на відстані від мішені та в її площині. Промінь лазера  $\text{IAГ:Nd}^{3+}$  (1) (довжина хвилі випромінювання 1,06 мкм, енергія в імпульсі 0,2 Дж, тривалість імпульсу 10 нс, частота повторення імпульсів 25 Гц) сканував мішень (5) з шматочків золота. Щільність енергії в імпульсі була в діапазоні  $j = 5\text{--}20$  Дж/см<sup>2</sup>. Число імпульсів  $N$  змінювали від  $3 \cdot 10^4$  до  $6 \cdot 10^4$ . При осадженні із зворотного потоку частинок ерозійного факела на ділянку підкладки, яка розташована поблизу осі факела, формуються наноструктури більшої товщини з більшими розмірами  $\text{Au}$  НЧ, а на відстані від осі факела – меншої товщини з меншими розмірами  $\text{Au}$  НЧ. Поряд з трьома параметрами осадження ( $p, j, N$ ) існує і четвертий –  $L$ , який пов'язаний з віддаленням ділянки плівки від осі факела.

Рефлектометричні дослідження проводили на рентгенівському дифрактометрі з високою роздільною здатністю X-Pert PRO MDR фірми PANalitical з використанням  $\text{Cu}_{K\alpha 1}$  характеристичного випромінювання. Монохроматизація рент-

генівських променів здійснювалась за допомогою чотирикратного Ge(220) монохроматора. Фітування рефлектометричних кривих проводили за допомогою програми X'Pert Reflectivity та одержували інформацію про густину плівки, її пористість та товщину (за наявності товщинних осциляцій). Із визначеної густини плівки  $\rho_{\text{exp}}$  розраховувалась її пористість з використанням виразу  $\Pi = (1 - \rho_{\text{exp}}/\rho_m)100\%$ , де  $\rho_m$  – густина масивного матеріалу.

При дослідженні плівок методом поверхневого плазмон-поляритонного резонансу (ППР) в геометрії Кречмана був використаний розроблений в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України спектрометр “Плазмон-6”. Кутові залежності порушеного повного внутрішнього відбиття (ППВВ) були апроксимовані оптичною моделлю на основі рівнянь Френеля з визначенням ефективних значень показника заломлення ( $n_{\text{eff}}$ ), коефіцієнта екстинкції ( $k_{\text{eff}}$ ) та товщини плівки ( $d$ ) за допомогою програмного забезпечення WinSpall 3.02 [13].

Для аналізу одержаних результатів проводили їх порівняння з даними дослідження морфології поверхні та товщини плівок методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) на мікроскопі NanoScope IIIa (Digital Instruments) у режимі періодичного контакту з використанням кремнієвих зондів із номінальним радіусом вістря 10 нм. Для рог-Ау плівок оцінювали вертикальні та горизонтальні розміри Au НЧ та заглибин, з яких складається поверхня плівок. Для визначення товщини плівок вимірювали висоту сходинок підкладки-плівка, які формували методом підривної літографії.

Спектри пропускання плівок вимірювали за допомогою спектрофотометра СФ-26 в діапазоні довжин хвиль 360–1000 нм.

### 3. Результати та їх обговорення

Для плівок, що одержані із зворотного потоку частинок ерозійного факела, на рис. 1 за даними АСМ вимірювань наведено залежності товщини ( $d$ ) від координати точки підкладки ( $L$ ). Плівки, одержані при параметрах осадження  $j = 5$  Дж/см<sup>2</sup>,  $N = 3 \cdot 10^4$  відрізняються значеннями тиску аргону:  $p_{\text{Ar}} = 100$  Па (крива 2),  $p_{\text{Ar}} = 13,5$  Па (крива 1). З рис. 1 видно, що профіль товщини близький до форми клину, з віддаленням

від осі факела товщина плівки зменшується. Для плівки, одержаної при  $p_{\text{Ar}} = 100$  Па, спостерігається більш стрімке зменшення товщини на ділянці до 15 мм та більш полого залежність на великих відстанях від осі факела (від 15 до 25 мм) (рис. 1, крива 2). Для плівки, одержаної при  $p_{\text{Ar}} = 13,5$  Па, на всій відстані – залежність  $d(L)$  – полого (рис. 1, крива 1). З рис. 1 видно, що товщина плівок суттєво зростає при збільшенні тиску аргону в камері до  $p_{\text{Ar}} = 100$  Па в найближчих точках плівки від осі факела – до  $d = 120$  нм.

Було показано, що до збільшення товщини плівки приводить крім збільшення тиску аргону, збільшення числа імпульсів опромінення мішені до  $N = 6 \cdot 10^4$  та збільшення густини енергії в імпульсі до  $j = 20$  Дж/см<sup>2</sup>. Товщини були майже однакові при такій сукупності параметрів:  $j = 5$  Дж/см<sup>2</sup>,  $p = 20$  Па та при  $j = 20$  Дж/см<sup>2</sup>,  $p = 13,5$  Па при  $N = 3 \cdot 10^4$  або при  $N = 6 \cdot 10^4$ ,  $j = 5$  Дж/см<sup>2</sup>,  $p = 13,5$  Па. Товщини плівок становили від декількох нанометрів до  $\approx 100$  нм.

На рис. 2, а дано АСМ зображення плівки рог-Ау, яка одержана при  $p = 100$  Па,  $j = 5$  Дж/см<sup>2</sup>,  $N = 30\,000$  (рис. 1, крива 2) в двох точках на відстанях 5 та 15 мм від осі факела. На рис. 2, б наведені результати секційного аналізу, на рис. 2, в – гістограми розподілу розмірів Au НЧ та заглибин для цих двох точок плівки. Аналіз морфології поверхні плівок свідчить про наявність ансамблю Au НЧ та заглибин між ними порівняних розмірів та концентрації. Якщо в найближчих точках плівки від осі факела розміри Au НЧ та пор досягають десятків нанометрів, то в найдальших – декількох нанометрів. Значення товщини плівки одного порядку з розмірами Au НЧ та заглибин.

На рис. 3, а наведено криві дзеркального відбиття рентгенівських променів для плівок, котрі одержані осадженням з прямого потоку частинок факела (плівки першого типу, D), (криві 2–5), а також для плівки, сформованої термічним осадженням в вакуумі (крива 1); а на рис. 3, б – для плівок, що одержані із зворотного потоку частинок факела (плівки другого типу, B). Відповідні умови одержання плівок та розраховані параметри плівок зведені до таблиці.

Одержані результати рефлектометричних досліджень пористості плівок залежно від умов їх формування зводяться до такого. Плівки рог-Ау, осаджені з прямого потоку частинок ерозійного фа-

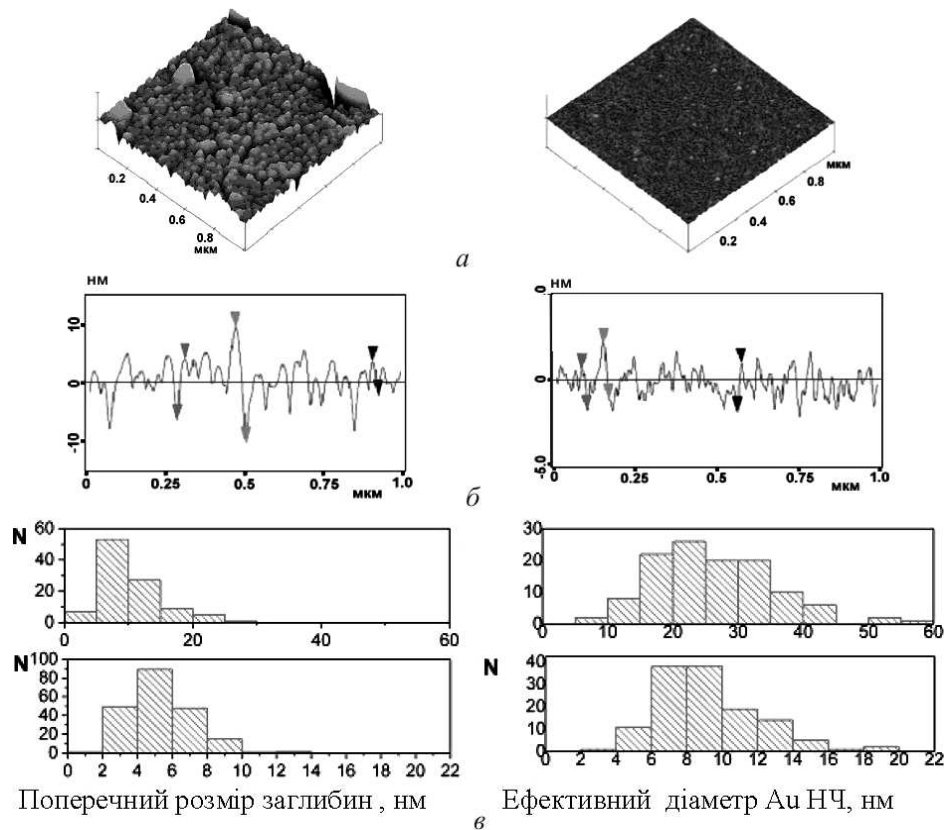


Рис. 2. АСМ зображення фрагментів поверхні плівок рог-Аu ( $j = 5$  Дж/см<sup>2</sup>,  $N = 3 \cdot 10^4$ ,  $P_{Ar} = 100$  Па) (а); її секційний аналіз (б). Зліва – ближня область плівки, справа – дальня; гістограми розмірів заглибин і Au НЧ (в). Зверху – ближня область плівки, знизу – дальня

кела, характеризуються пористістю, значення якої знаходяться в діапазоні 0,1–30%, а із зворотного потоку частинок – в діапазоні 30–70 % (див. таблицю). Відповідно, найбільшою густиною, близькою до густини масивного полікристалічного золота, характеризуються плівки D, найменшою – плівки В. Слід відзначити, що густина плівок D, одержаних при  $p = 10^{-2}$  Па (D33), більша за густину плівок, одержаних термічним напиленням (AuT). Їх пористість  $\Pi \approx 0,1\%$  (рис. 3, а, крива 2). При  $p_{Ar} = 5$  Па пористість плівок (D49) не перевищує одиниць відсотків (рис. 3, а, крива 3), але вже починаючи з  $p_{Ar} = 10 - 13,5$  Па (D46– D34) зростає до 20–30 % (рис. 3, а, криві 4, 5). Якщо пористість в значній мірі залежить від тиску аргону при значеннях  $p_{Ar} \geq 10$  Па, то зміна щільності енергії в імпульсі в діапазоні 5–20 Дж/см<sup>2</sup> та числа імпульсів – в діапазоні 30–60 тисяч не призводить до суттєвих змін пористості. Залежність пористості плі-

вок від тиску в камері пов’язана з тим, що при його збільшенні відбувається розсіяння енергії атомів, кластерів на атомах газу та плівки формуються з наночастинок менш високоенергетичних. Число атомів в Au НЧ різко зростає, їх розміри досягають до 10 нм (див. також [5]). Осадження таких Au НЧ приводить до одержання пористих структур, в той час, як при залишковому тиску  $10^{-2}$  плівки Па формуються найбільш суцільними, “непористими” з високоенергетичних Au НЧ малих розмірів.

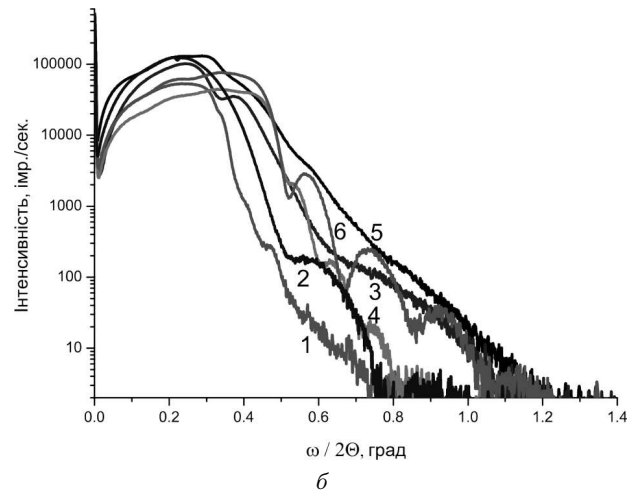
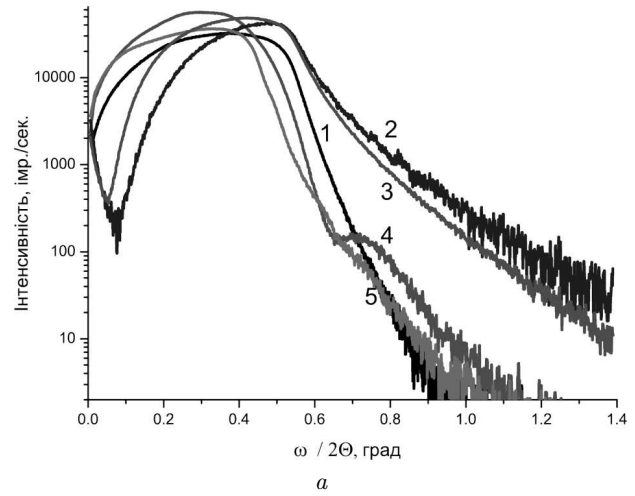
Як показало симулювання теоретичних кривих рефлектометрії з їх подальшою підгонкою, при низьких тисках газу в камері шорсткість плівок низька ( $RMS < 1$  нм), товщина плівок  $d \approx 50$  нм. При тисках аргону  $p_{Ar} \geq 10$  Па шорсткість плівок зростає до 1–2,6 нм, а товщина плівок зменшується до  $d \approx 10$  нм. Такий характер залежностей параметрів плівки від тиску газу корелює із зменшенням енергії наночастинок і збільшенням їх розмірів.

Характерною особливістю формування плівок другого типу, В, є сепарація на підкладці Au НЧ та пор за розмірами (див. рис. 2). Значення пористості плівок треба розглядати як ефективні, усереднені, що пов'язано з градієнтами товщини, розмірів НЧ та пор. При великих значеннях градієнта товщини (див. рис. 1, крива 2) на ділянках ближній (1) та віддаленій (2) від осі факела значення пористості відрізняються (64,5 і 36,4 %) (див. В5 рис. 3, б криві 1 та 5), в той час, як при малих значеннях градієнта товщини (див. рис. 1, крива 1) вони практично збігаються В7 (27,9 і 34,2 %) (рис. 3, б, криві 4, б, таблиця).

При залишковому тиску в вакуумній камері  $p = 10^{-2}$  Па навіть при  $j = 20$  Дж/см<sup>2</sup> та  $N = 60$  тис. товщини плівок занадто малі. При невеликих тисках аргону  $p_{Ar} = 5$  Па формуються плівки малої товщини ( $\approx 10$  нм) (В9, рис. 3, б, крива 2). Товщина плівки, розміри Au НЧ та пор порівняні. Тому низька густина цієї плівки ( $\rho = 6,71$  г/см<sup>3</sup>) відповідно велика пористість ( $\Pi = 65,2\%$ ) може бути пов'язана з великою кількістю пор малих розмірів. При великих тисках аргону  $p_{Ar} = 50, 100$  Па (В19, В5, В38), коли формуються плівки більшої товщини з більшими розмірами Au НЧ та пор, їх

**Умови формування плівок, осаджених з прямого (D) та зворотного (B) потоків частинок факела та їх параметри: густина  $\rho$  і пористість  $\Pi$**

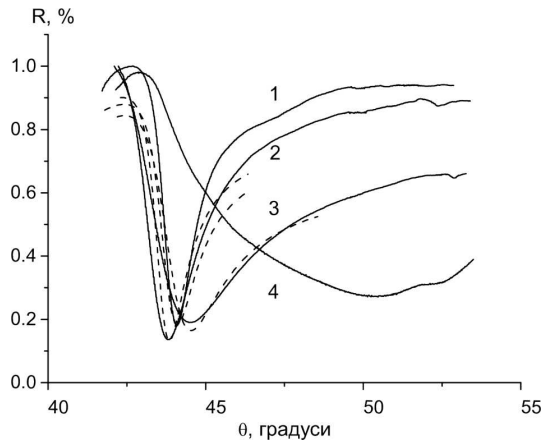
№ плівки	Умови формування			Параметри плівок	
	$p$ , Па	$j$ , Дж/см <sup>2</sup>	$N$ , тис.	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\Pi$ , %
TAu	0,01	–	–	18,79	2,6
D33	0,01	20	60	19,28	0,1
D49	5	20	60	19,1	1,0
D46	13,5	20	60	15	22,3
D45	13,5	5	30	14,3	25,9
D18	13,5	20	30	14,19	26,5
D34	50	20	30	13	32,6
B9(2)	5	20	30	6,71	65,2
B7(1)	13,5	20	30	13,92	27,9
B7(2)	13,5	20	30	12,7	34,2
B6(1)	13,5	5	30	8,75	54,7
B8(2)	13,5	20	60	12,25	36,5
B19(2)	50	20	30	7	63,7
B5(1)	100	5	30	6,86	64,5
B38(1)	100	20	30	7	63,7
B38(2)	100	20	30	5,8	69,9



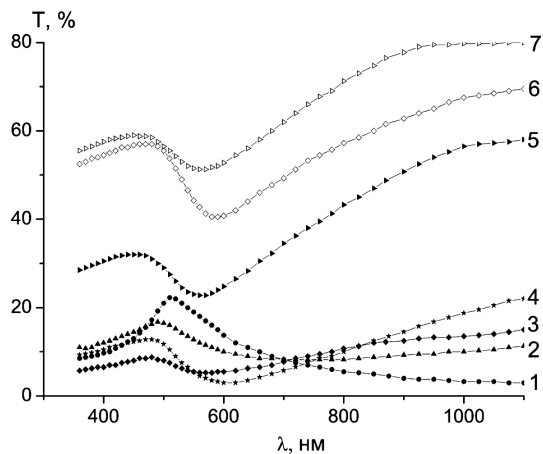
**Рис. 3.** Криві дзеркального відбиття рентгенівських променів для плівок: а – AuT (1), D33 (2), D49 (3), D18 (4), D34 (5); б – B5(1) (1), B9(2) (2), B6(1) (3), B7(1) (4), B5(3) (5), B7(2) (6)

велика пористість ( $\Pi = 60-70\%$ ) зумовлена невеликою кількістю пор значних розмірів.

При тиску аргону  $p_{Ar} = 13,5$  Па плівки (B6–B8) характеризуються значенням пористості ( $\Pi = 30-54\%$ ) (див. також рис. 3, б, крива 3 для плівки B6). При незмінних параметрах  $p_{Ar} = 13,5$  Па,  $N = 3 \cdot 10^4$  із збільшенням щільності енергії в імпульсі від  $j = 5$  до  $j = 20$  Дж/см<sup>2</sup> (пор. B6 (1) та B7 (1)) збільшується число атомів золота у факелі в результаті зміни режиму абляції, тому змінюється товщина осадженої плівки від  $\approx 11$  до  $\approx 25$  нм, збільшується і густина від



**Рис. 4.** Кутові залежності інтенсивності відбиття  $R_{\text{ППВВ}}(\theta)$  для плівок, що одержані термічним напиленням (1), для плівок D, що осаджені при залишковому тиску  $10^{-2}$  Па (2), при тисках аргону 5 Па (3) та 10 Па (4). Експериментальні – суцільні криві, теоретичні – пунктирні



**Рис. 5.** Спектри пропускання плівок D (1, 2, 4), B (3, 5–7);  $p$ , Па:  $10^{-2}$  (1), 10 (2), 13,5 (5, 7), 50 (4), 100 (3, 6);  $j$ , Дж/см<sup>2</sup>: 5 (3, 5–7), 20 (1, 2, 4);  $N$ , тис.: 30 (3–7), 45 (1), 60 (2);  $L$ , мм: 5 (3–5), 15 (6, 7)

8,5 до 13,92 г/см<sup>3</sup>, відповідно пористість зменшується від 54,7 до 27,9%. При  $p_{\text{Ar}} = 13,5$  Па,  $j = 20$  Дж/см<sup>2</sup> із збільшенням числа імпульсів від 30 до  $6 \cdot 10^4$  (B6 (2) та B8 (2)), товщина плівок збільшується більш ніж в 2 рази від  $\approx 13$  до  $\approx 30$  нм, що і визначає збільшення густини  $\rho = 8,95$  до 12,25 г/см<sup>3</sup>, відповідно пористість зменшується від 53,6 до 36,5 %.

Середні товщини плівок другого типу, B, при вказаних технологічних параметрах лежать в діапазоні значень 10–40 нм, а шорсткість поверхні

дорівнює  $\text{RMS} \approx 2$  нм. Визначені значення товщини плівок близькі до одержаних методом атомної силової мікроскопії.

На рис. 4 наведено кутові залежності інтенсивності порушеного повного внутрішнього відбиття  $R_{\text{ППВВ}}(\theta)$  для плівок D (криві 2–4) та для плівки золота, що одержана термічним напиленням (крива 1). З рис. 4, крива 2 видно, що для плівки, яка одержана при залишковому тиску  $p = 10^{-2}$  Па, здійснюється режим поверхневого плазмон-поляритонного резонансу при опроміненні світлом  $p$ -поляризації з  $\lambda = 640$  нм. Крива  $R_{\text{ППВВ}}(\theta)$  для цієї плівки майже збігається з такою для плівки, що одержана термічним напиленням. Але положення  $\theta_{\text{min}}$  для плівки D зсунуто в бік трохи меншого значення кута. Це свідчить про її дещо зменшений показник заломлення. При близьких значеннях товщини плівок це вказує на менше значення і пористості плівки D. Необхідно відзначити, що цей результат збігається з одержаним методом рентгенівської рефлектометрії. З рис. 4, крива 3 видно, що для плівки D, яка одержана при тиску аргону  $p_{\text{Ar}} = 5$  Па положення  $\theta_{\text{min}}$  кривої  $R_{\text{ППВВ}}(\theta)$  зсувається в порівнянні з попередньою плівкою D (крива 2) в бік більших кутів. Тобто, при близьких товщинах цих плівок значення показника заломлення збільшуються та пористість зростає. І цей результат збігається з одержаним методом рентгенівської рефлектометрії.

Розрахунки в рамках оптичної моделі дають значення  $n_{\text{eff}} = 0,371$ ,  $k_{\text{eff}} = 3,57$ ,  $d = 51,62$  нм для плівки AuT, в той час як  $n_{\text{eff}} = 0,34$ ,  $k_{\text{eff}} = 3,76$  та  $d = 46,13$  нм для плівки D33 та  $n_{\text{eff}} = 0,48$ ,  $k_{\text{eff}} = 3,37$ ,  $d = 49,69$  нм для плівки D49 (див. таблицю та рис. 4). Слід зауважити, що плівка AuT одержана термічним напиленням в вакуумі без будь-яких умов для покращення її структури. Визначені значення  $n_{\text{eff}}$  для менш пористих плівок (D33), як і повинні, менші, а для більш пористих (D49) більші, бо значення  $n_{\text{повітря}} = 1$ , а  $n_{\text{Au}} \approx 0,33$ . При цьому визначені значення товщин плівок  $d \approx 50$  нм збігаються з тими, що одержані методом рентгенівської рефлектометрії.

На рис. 4, крива 4 відноситься до плівки D, що одержана при  $p_{\text{Ar}} = 10$  Па. Видно, що зі збільшенням тиску аргону порушуються умови режиму поверхневого плазмон-поляритонного резонансу. Для усіх плівок типу B ці умови не виконуються.

На рис. 5 наведено спектри пропускання  $T(\lambda)$  одержаних плівок. З рис. 5 видно відмінність оптичних властивостей двох груп плівок. Для плівки D, що осаждена із прямого потоку частинок факела при  $p = 10^{-2}$  Па (рис. 5, крива 1), світло сильно поглинається у ближній ІЧ і видимій областях спектра внаслідок поглинання на вільних носіях. Для всіх плівок B (рис. 5, криві 3, 5–7) це поглинання відсутнє в області довжин хвиль більше  $\approx 650$  нм. Для них чітко проявляються піки поглинання в області 550–600 нм, що пов'язані із збудженням локальних поверхневих плазмонів (ЛПП) на Au НЧ. Для обох груп плівок в області 350–450 нм характер спектрів аналогічний, зумовлений  $d$ - $sp$  міжзонними переходами. Для плівок B на рис. 5, криві 3, 5–7, продемонстровано вплив усіх чотирьох параметрів ( $p, j, N, L$ ) на характер залежностей  $T(\lambda)$ , а також той факт, що оптичні властивості з ЛПП визначаються сукупністю цих параметрів.

#### 4. Висновки

Вперше застосована рентгенівська рефлектометрія для визначення впливу умов формування методом імпульсного лазерного осадження нанокompatитних плівок з масивом плазмонних наночастинок золота на їх пористість. Встановлені зв'язки пористості наноструктур та їх плазмонних властивостей. Показано, що нанесення плівок золота з прямого потоку високоенергетичних наночастинок ерозійного факела при залишковому тиску менше ніж  $10^{-2}$  Па дозволяє одержати низьку їх пористість в 0,1%. Це дає можливість їх рекомендувати для оптичних сенсорів, що працюють на основі збудження поверхневих плазмон-поляритонних (ПП) хвиль. З підвищенням тиску аргону в камері до 50–100 Па пористість зростає максимально до 30%. При  $p = 10$  Па на плівках не спостерігається ПП резонанс. При цьому не реалізуються і умови для збудження локального поверхневого плазмонного (ЛПП) резонансу. Ці умови тільки трохи покращені для плівок з пористістю в 25–30%.

Імпульсне лазерне осадження зі зворотного потоку частинок ерозійного факела дозволяє одержати нанокompatитні пористі (з пористістю 30–70%) плівки з ансамблем плазмонних Au НЧ. Товщина плівки (до 50 нм) співрозмірна з розмірами Au НЧ та пор (від декількох нанометрів до 10–20 нм). Сукупність технологічних параметрів: тиску аргону ( $10^{-2}$  – 100 Па), кількості імпуль-

сів ( $3 \cdot 10^4$ – $6 \cdot 10^4$ ), щільності енергії в імпульсі (5–20 Дж/см<sup>2</sup>), положення ділянки плівки від осі факела (5–20 мм) визначають спектр ЛПП поглинання в діапазоні довжин хвиль 550–800 нм. Плазмонні характеристики цих плівок дають можливість їх використання для створення SERS підкладок для поверхневого підсилення комбінаційного розсіяння світла аналітом.

1. E. Le Ru and P. Etchegoin, *Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects* (Elsevier, Amsterdam, 2009).
2. S.N. Terekhov, P. Mojzes, S.M. Kachan, N.J. Mukhurov *et al.*, *Raman spectroscopy* **42**, 12 (2011).
3. Fang Yu, S. Ahl, A.-M. Caminade *et al.*, *Anal. Chem.* **78**, 7346 (2006).
4. A.V. Kabashin and M. Meunier, in *Recent advances in laser processing of materials*, edited by J. Perriere, E. Millon and E. Fogarassy (Elsevier, Amsterdam, 2006).
5. Agarwal N.R., Neri F., Trusso S. *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **258**, 9148 (2012).
6. П.М. Литвин, О.С. Литвин, І.В. Прокопенко та ін., *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології* **1**, 601 (2004).
7. Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов, Е.В. Бегун, *ФТП* **41**, 177 (2007).
8. Ю.В. Ушенин, Р.В. Христосенко, А.В. Самойлов и др., *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника* **47**, 40 (2012).
9. Э.Б. Каганович, С.А. Кравченко, Л.С. Максименко и др., *Оптика и спектроскопия* **110**, 552 (2011).
10. А.П. Петраков, *ЖТФ* **73**, 129 (2003).
11. Л.А. Балагуров, В.Ф. Павлов, Е.А. Петрова и Г.П. Боронина, *ФТП* **31**, 957 (1997).
12. В.В. Ратников, *ФТТ* **39**, 956 (1997).
13. [http://www.mpip-mainz.mpg.de/~johanns/ak\\_knoll\\_Software.htm](http://www.mpip-mainz.mpg.de/~johanns/ak_knoll_Software.htm)

Одержано 26.05.14

В.П. Кладько, А.И. Гудыменко,  
С.Б. Кривий, П.М. Литвин, Э.Б. Каганович,  
И.М. Крищенко, Э.Г. Манойлов

#### РЕФЛЕКТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОПОРИСТЫХ ПЛЕНОК С МАССИВОМ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

Резюме

Изучено влияние условий формирования импульсным лазерным осаждением пленок с наночастицами золота на их пористость с использованием рентгеновской рефлектометрии. Получены два типа пленок: из прямого высокоэнергетического и обратного низкоэнергетического потоков частиц эрозийного факела при остаточном давлении  $p = 10^{-2}$  Па и давлении аргона  $p_{Ar} = 5$ –100 Па. Установлено, что пористость пленок первого типа, полученных при  $p = 10^{-2}$  Па и  $p_{Ar} \leq 5$  Па, составляет 0,1 и 1%. Для этих пленок плазмонные свойства связаны с распространением поверхностных плазмон-поляритонных волн. С дальнейшим повышением давления аргона до 100 Па пористость

увеличивается до  $\approx 30\%$ . Показано, что для пленок второго типа, осажденных при  $p_{Ar} = 5\text{--}100$  Па на подложку, расположенную в плоскости мишени, пористость составляет 30–70% и зависит от положения участка пленки относительно оси факела. Все пленки с пористостью более 20% являются нанокompозитными структурами с массивами наночастиц золота. На них наблюдается возбуждение локальных поверхностных плазмонов.

*V.P. Kladko, O.Y. Gudymenko,  
S.B. Kriviy, P.M. Litvin, E.B. Kaganovich,  
I.M. Krishchenko, E.G. Manoilov*

#### REFLECTOMETRY STUDY OF NANOPOROUS FILMS WITH ARRAYS OF GOLD NANOPARTICLES

#### S u m m a r y

The influence of conditions occurring at the pulsed laser deposition of films with gold nanoparticles on the film porosity

has been studied, by using the X-ray reflectometry. The films of two types were obtained by depositing particles (i) from the direct high-energy flow of erosion-torch particles and (ii) from the backward low-energy one. In both cases, the films were deposited either at the residual air pressure  $p = 10^{-2}$  Pa or in the argon atmosphere with the pressures  $p_{Ar} = 5\text{--}100$  Pa. In case (i), the film porosity was 0.1% at  $p = 10^{-2}$  Pa and 1% at  $p_{Ar} \leq 5$  Pa. The plasmon properties of those films are associated with the propagation of surface plasmon-polariton waves. As the argon pressure grew further up to 100 Pa, the porosity increased to approximately 30%. In case (ii), the porosity of films deposited at  $p_{Ar} = 5\text{--}100$  Pa onto substrates located in the target plane equaled 30 to 70% and depended on the distance from the film to the torch axis. All films with the porosity higher than 20% turned out nanocomposite structures with arrays of gold nanoparticles, which enabled us to observe the excitation of local surface plasmons.