

УДК 535.012.

Кравець В. Г.¹, к.ф.-м.н.,
Ляшенко І. О.³, інж.,
Поперенко Л. В.⁴, д.ф.-м.н., проф.,
Щербаків А. О.⁵, студ.

Підсилення плазмонного резонансу в метало-діелектричних гетероструктурах з поверхневим шаром графена

¹School of Physics and Astronomy, University of
Manchester, Manchester M13 9PL, United Kingdom
^{2,3,4}Київський національний університет імені
Тараса Шевченка, 01601, м. Київ, вул.
Володимирська 64/13,
e-mail:³ plv@univ.kiev.ua,
⁴ andre.shcherbakov@gmail.com

V. G. Kravets¹, PhD.,
I. O. Liashenko³, eng.,
L.V. Poperenko⁴, Dr. Sci., Prof.,
A. O. Shcherbakov⁵, stud.

Amplification of plasmon resonance in metal- dielectric hetero-structures with graphene surface layer

¹School of Physics and Astronomy, University of
Manchester, Manchester M13 9PL, United Kingdom
^{2,3,4}Taras Shevchenko National University of Kyiv,
01601, Kyiv, Volodymyrska st. 64/13,
e-mail:³ plv@univ.kiev.ua,
⁴ andre.shcherbakov@gmail.com

Методами рефлектметрії в р-поляризованому світлі і багатокутової спектроеліпсометрії виміряно коефіцієнти відбиття і азимуту відновленої лінійної поляризації для різних кутів падіння світла на зразки гетероструктур «хром-мідь-оксид гафнію-графен». Обраховано у наближенні напівнескінченного середовища для плівок «хром-благородний метал (БМ)» (БМ=Cu, Ag чи Au) оптичні сталі: показники заломлення та поглинання для різних довжин хвилі світла. В цих гетероструктурах на мідній основі зафіксовано у видимому діапазоні довжин хвиль ефект плазмонного збудження і визначено найсприятливішу для функціонування таких гетероструктур як оптичних сенсорів область в умовних координатах «довжина хвилі світла зондового пучка -кут його падіння на гетероструктуру».

Ключові слова: рефлектметрія, р-поляризоване світло, багатокутова спектроеліпсометрія, плазмонне збудження, мідь, графен.

The coefficients of reflection and azimuths of the restored linear polarization were measured by methods of reflectometry in p-polarized light and methods multi-angular spectroellipsometry for different angles of incidence on the samples of heterostructures "chrome-copper-hafnia oxide-graphene". The optical constants namely indexes of refraction and absorption of films "chrome-noble metal (NM)" (NM = Cu, Ag or Au) were also calculated for different wavelengths of light in the approximation of semi-infinite area. The plasmon excitation effect was observed in these copper-based heterostructures in the range of the visible at several wavelengths and the most favorable condition for such heterostructures as for optical sensors area was determined in so-called arbitrary coordinates "light wavelength of probing light beam – its angle of incidence on the heterostructure". The spectral interval from 590 to 675 nm as well as an interval for angles of light incidence on the heterostructures from 45° to 50° are the most effective for an application of such heterostructure as optical sensors in plasmonics.

Key Words: reflectometry, p-polarized light, multi-angular spectro-ellipsometry, plasmon excitation, copper, graphene.

Статтю представив д.ф.-м.н., проф. Макара В.А.

Вступ

Найчастіше металевими складовими сенсорних плівкових систем слугують елементи, які замикають 3d-, 4d- і 5d-ряди, тобто Cu, Ag і Au [1]. Та і серед цих металів перевагу в більшості випадків надають золоту [2]. Проте,

показано [1], що не менш ефективними є сенсори, одним із шарів яких є мідь. Недоліком при виборі цього матеріалу є його окислення в умовах повітряної атмосфери. Але при нанесенні шару діелектрика на тонку плівку такого метала можна захистити її як від окислення, так і від корозії, і тим самим подовжити термін

ефективного функціонування сенсора. Невиясненим до цього часу залишається питання про те, чи стане нанесення додаткового тонкого шару з іншого провідного матеріалу, більш стійкого до окислення в повітряній атмосфері, над такою діелектричною плівкою ефективним засобом для підвищення чутливості сенсора шляхом зміни його оптичних характеристик умовами нанесення додаткової поверхневої плівки. В якості матеріалу такого додаткового шару міг би слугувати графен.

Графен як двовимірний кристалічний аналог вуглецю є перспективним матеріалом у плазмоніці та наноелектроніці. Відомо [3], що унікальна атомна структура графена призводить до рекордних значень гнучкості, механічної міцності та специфічних оптичних властивостей, що відкриває нові можливості у виробництві електронних та оптичних систем. Серед широкого спектру потенційних застосувань графена, починаючи від транзисторів та хімічних сенсорів до наноелектро-механічних пристроїв і композитів, оптоелектроніка і плазмоніка є одними з найбільш перспективних галузей його використання [3]. Самі по собі моношари графену демонструють унікальні властивості завдяки сильній взаємодії π -електронів вздовж всієї кристалічної ґратки у двовірній структурі. Ці унікальні властивості дозволяють використовувати графен у якості основного матеріалу в різних нанорозмірних пристроях [3]. Тому слід очікувати, що захищена шаром графена поверхня мідної плівки може стати придатною альтернативою такому широковживаному в плазмоніці матеріалу як золото у практичних застосуваннях. Згадана гетероструктура є відносно дешевою, хімічно стійкою, відтворюваною за своїми оптичними властивостями і уявляє собою високоякісний плазмонний матеріал, який до того ж у технологічному відношенні легко піддається нанобробці [1]. Більше того, плівки міді, захищені оксидом HfO_2 , також забезпечать можливість практичного використання із-за низьких витрат більш дорогих інших благородних металів в системах реєстрації плазмонного відгуку на електромагнітне збудження. Ось чому головна мета роботи полягатиме в оцінці рівня такого відгуку, що підтримується плазмонами саме в такій гетероструктурі з базовим мідним шаром.

Експериментальна частина

В якості зразків були вибрані тонкі плівки хімічно чистих міді, срібла і золота, осаджених

на тонкий буферний шар хрому товщиною $d=1,5$ і 2 нм, які було нанесено CVD методом на кварцову підкладку, а саме осажені цим методом гетероструктури: Cr(2nm)-Cu(37nm) – зразок 1, Cr(2nm)-Ag(53nm)-зразок 2, Cr(2nm)-Au(47nm) – зразок 3, Cr(1,5nm)-Cu(43.5nm) – зразок 4, Cr(1,5nm) - $\text{HfO}_2(7\text{nm})$ – зразок 5, як і інший їх ряд: Cr(1,5nm)-Cu(43.5nm)-графен – зразок 6, Cr(1,5nm)-Cu(43.5nm)- $\text{HfO}_2(7\text{nm})$ – зразок 7, Cr(1,5nm)-Cu(43.5nm)- $\text{HfO}_2(7\text{nm})$ -графен – зразок 8.

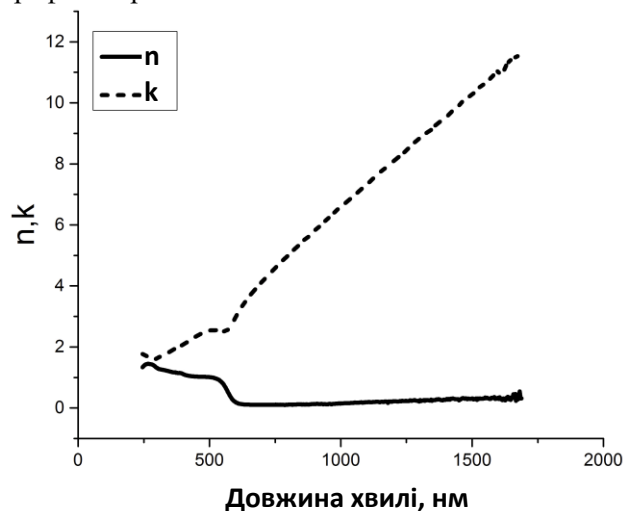


Рис. 1. Залежність показників заломлення n та поглинання k від довжини хвилі (нм) для мідної плівки (зразок 1).

Оптична діагностика зразків проведена методами багатокутової спектроскопії та рефлектометрії у р-поляризованому світлі [4].

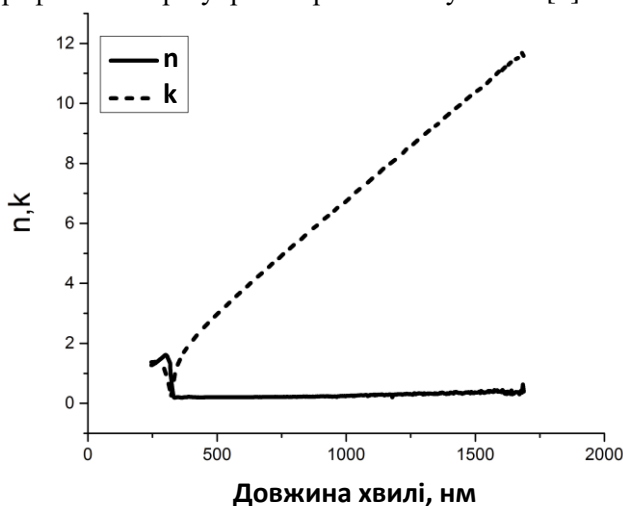


Рис. 2. Залежність показників заломлення n та поглинання k від довжини хвилі (нм) для срібної плівки (зразок 2).

Для таких металевих складових з 3d-, 4d- і 5d-рядів таблиці Менделєєва як Cu, Ag та Au відповідно, на рисунках 1-3 проведено порівняння отриманих в наближенні напів-

нескінченного середовища спектрів оптичних сталих – показників заломлення n і поглинання k для зразків 1-3. Такі тонкі металеві покриття утворюють стійку основу для чутливих сенсорів у вигляді плівкових систем при збудженні в них плазмонного резонансу. Ефективність і чутливість сенсорів, що діють на основі ефекту плазмонного збудження, залежить не тільки від вибору матеріалу і товщини його шару для створення тонко-плівкової системи з оптимальними складом і розмірами, а і від спектрально-кутових оптичних характеристик в умовах їх функціонування.

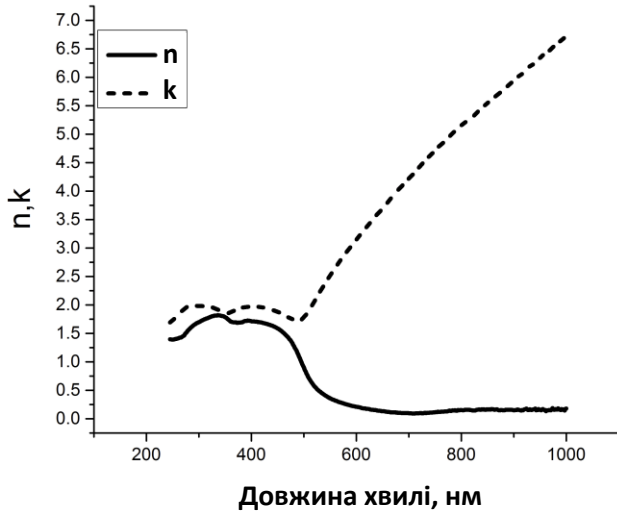


Рис. 3. Залежність показників заломлення n та поглинання k від довжини хвилі (нм) для золотої плівки (зразок 3).

Саме для гетероструктури з мідним шаром помітно (рис. 1), що залежність $n(\lambda)$ при зростанні довжини хвилі λ на краю міжзонного поглинання спадає не так різко. З цієї причини слід очікувати, що наявна особливість поглинання світла електронною підсистемою Cu в певній мірі впливатиме і на перебіг плазмонного збудження у видимій області спектра. Якщо детальніше порівняти відомі результати [2] і отримані нами дані поблизу краю міжзонного поглинання міді з оптичними властивостями тонких плівок Ag (рис. 2) і Au (рис. 3), то із-за помітної подібності їхніх оптичних спектрів, як це було підкреслено в роботі [5], вибір міді в якості базового матеріалу не є безпідставним.

На рис.4 для спостереження змін в спектрах оптичних сталих n і k при переході від мідної плівкової структури (зразок 4, в якому товщина $d=43,5$ нм шару міді більша, ніж у зразка 1) до масивного матеріалу проведено порівняння наших даних для цього зразка і результатів роботи [2]. Видно, що у мідної плівки по відношенню до масивної міді абсолютні значення показника заломлення занижені, а показника

поглинання завищені у дослідженому спектральному інтервалі

Надалі одним із завдань роботи було з'ясування, як впливатиме за умови вибору міді як основного матеріалу з певною його товщиною у складі гетероструктури притаманна їй провідність на ефективність плазмонного збудження в системі, верхнім шаром якої слугуватиме ще і вуглецевий моношар (графен), осаджений до того ж на шар оксиду гафнію. Спектр оптичних сталих такого оксиду (зразок 5) представлено на рис. 5. Цей оксидний шар, в свою чергу, покриває тонку мідну плівку і не дозволяє їй підлягати окисленню в повітряній атмосфері. Утворена таким засобом плівкова

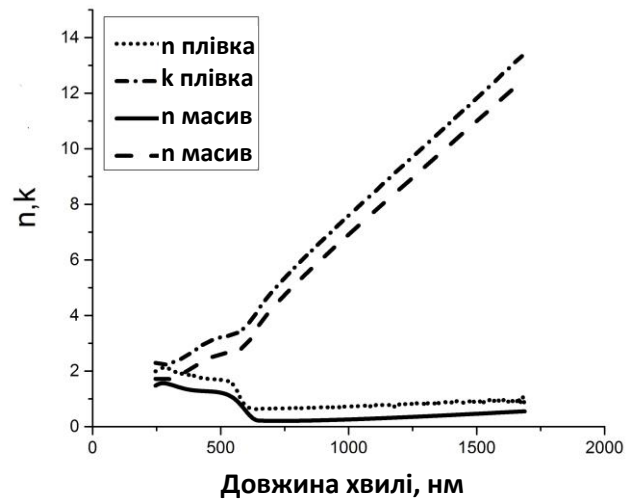


Рис. 4. Порівняння залежностей показників заломлення n та поглинання k від довжини хвилі (нм) для мідної плівки товщиною 43,5 нм (зразок 4) і масивного зразка за даними роботи [2]. Криві для плівки зміщені на 0,5 по вертикалі вгору.

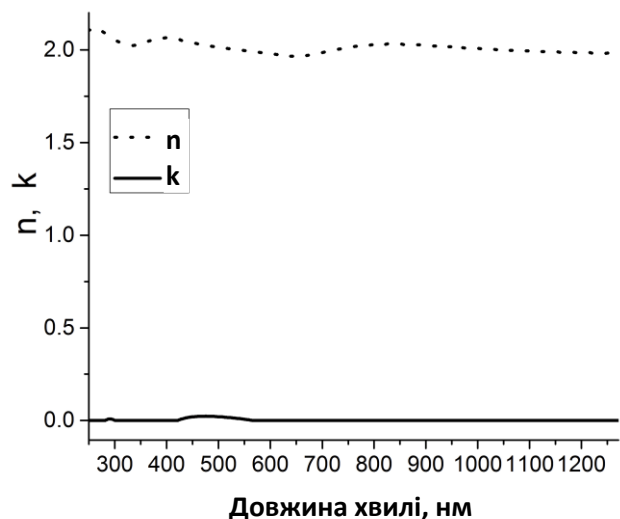


Рис. 5. Залежність показників заломлення n та поглинання k від довжини хвилі (нм) для оксиду гафнія (зразок 5).

система «скляна основа - буферний металевий шар – тонка мідна плівка – діелектричний шар - графен» зможе мати суттєві переваги по відношенню до стандартної золотої плівки під час функціонування у складі сенсора, створеного на таких технологічних засадах.

Спочатку було виготовлено гетероструктури із зазначеною вище послідовністю шарів з різними

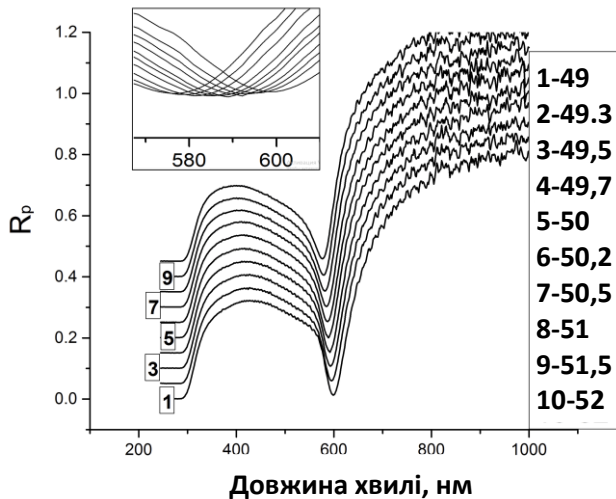


Рис. 6. Залежності коефіцієнта відбиття р-поляризованого світла від довжини хвилі (нм) для зразка 4 з базовим металевим шаром міді без осадженого на його поверхню графена для різних кутів падіння в інтервалі від 49° до 52° . Кр. 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 зміщені по вертикалі вгору на 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30, 0,35, 0,40, 0,45 відповідно. На вставці виділено фрагмент щодо поведінки мінімумів спектральних залежностей без додаткового зсуву кривих по вертикалі.

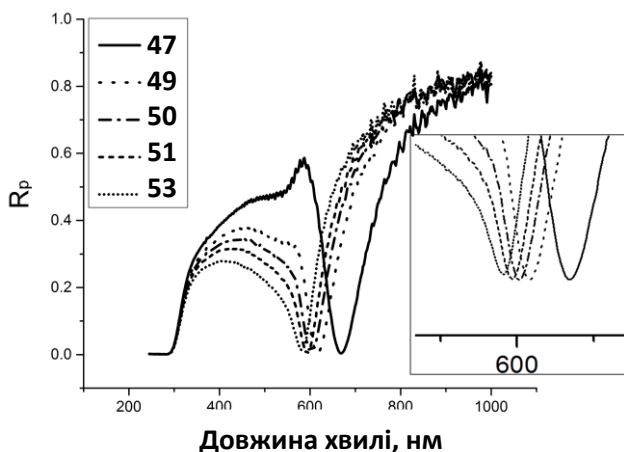


Рис. 7. Залежності коефіцієнта відбиття від довжини хвилі (нм) для зразка 6 з базовим металевим шаром міді і осадженим на ньому графеном для різних кутів падіння в інтервалі від 47° до 53° . На вставці виділено фрагмент щодо поведінки мінімумів цих залежностей.

товщинами шару ($d=37$ і $43,5$ нм) базового металу (міді) в них і проведено між ними порівняння результатів стосовно його оптичного відгуку при плазмонному збудженні в зразках 3 і 4 ще за відсутності графенового покриття.

Основою експерименту стала оптична діагностика плазмонного ефекту шляхом використання явища відбивання р-поляризованого світла від сформованої гетероструктури із плазмонним збудженням та багатокутової спектроскопії з можливістю визначення 2-х параметрів: азимута відновленої лінійної поляризації Ψ і зсуву фаз Δ між ортогональними компонентами вектора поляризації.

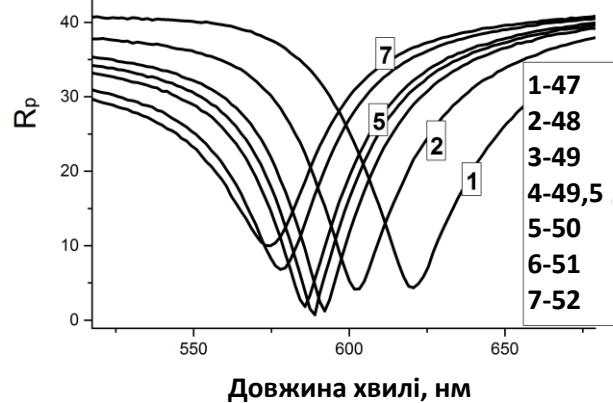


Рис. 8. Залежності еліпсометричного параметра Ψ від довжини хвилі (нм) для зразка 4 з базовим металевим шаром міді для різних кутів падіння в інтервалі від 47° до 52° .

З такого типу проведених нами експериментів було не тільки зафіксовано сам ефект плазмонного збудження в гетероструктурах, але за його кутовою і спектральною поведінками визначено умови найефективнішого його прояву шляхом аналізу відповідних залежностей оптичних характеристик за методиками робіт [6,7]. На рисунках 6 і 7 надано спектри коефіцієнта відбиття $R_p(\lambda)$ в р-поляризованому світлі для зразків 4 і 6, отримані методом Кретчмана-Петера в АТР-геометрії (порушеного повного внутрішнього відбиття) при кутах падіння від 49° до 52° . Такі залежності $R_p(\lambda)$ характеризують плазмонний відгук згідно з висновками роботи [7] стосовно пояснення походження глибокого мінімуму, що спостерігається на відповідних кривих, і дають можливість знайти своєрідний оптимум для плазмонного збудження в координатах (λ, φ) в гетероструктурі з базовим металевим шаром Cu без нанесення графену (рис. 6) і з тим шаром Cu, який покритий графеном (рис. 7).

Цікаво було порівняти результати рефлектометрії в р-поляризованому світлі з даними багато-кутової спектроеліпсометрії по параметру Ψ за методикою роботи [8].

Тому прояв ефекту плазмонного збудження по параметру Ψ в метало-діелектричній гетероструктурі спостережено для зразка 4 без нанесення на нього ні графену в якості самого верхнього шару, ні самої плівки HfO_2 під ним (рис.8). Аналогічну залежність, яка характеризує плазмонний відгук електронної підсистеми гетероструктури (зразок 6), отримано і для захищеної графеном мідної плівки (рис.9).

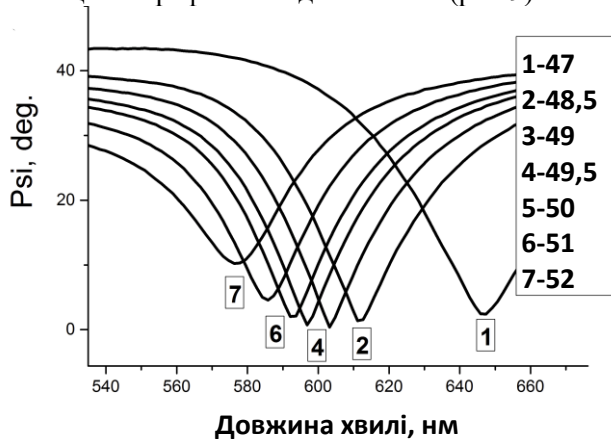


Рис. 9. Залежності еліпсометричного параметра Ψ від довжини хвилі (нм) для зразка 6 з базовим металевим шаром міді та моношаром графену на його поверхні для різних кутів падіння в інтервалі від 47° до 52° .

З рис. 6 і рис. 7 видно, як помітно розширюється діапазон довжин хвиль, де залежність $R_p(\lambda)$ сягає мінімуму [7]. Це надає більші можливості щодо використання такого типу гетероструктури (з нанесеним графеном) в якості сенсора в плазмонних пристроях, де в процесі діагностики робочою довжиною хвилі світла може бути та, що притаманна певному світлодіоду чи напівпровідниковому лазерному джерелу в таких пристроях [8].

Слід зазначити, що мінімальне значення параметра Ψ на рисунках 8 і 9 досягається при довжинах хвиль світла 589 і 602 нм відповідно, які попадають в робочий інтервал довжин хвиль, що використовують в нашому рефлектометричному експерименті в р-поляризованому світлі для плазмонного збудження [8,9].

Порівняння результатів (рисунки 6 і 8) нашого експерименту (наявність типової системи різних мінімумів на кривих при різних кутах падіння поляризованого світла) та даних стосовно оптики як тонких плівок Cu , чи Ag , чи Au , так і масивних їхніх аналогів [4] (наприклад

для Cu на рис. 4) впевнено переконує в можливості використання міді в якості базового матеріалу для гетероструктури при створенні сенсора з плазмонним збудженням. Це означає, що гетероструктури з тонкими плівками Cu є ефективні для використання в сенсорах, які матимуть певну оптимальну товщину при функціонуванні в умовах збудження в них плазмонного резонансу в деякому інтервалі кутів падіння р-поляризованого світла.

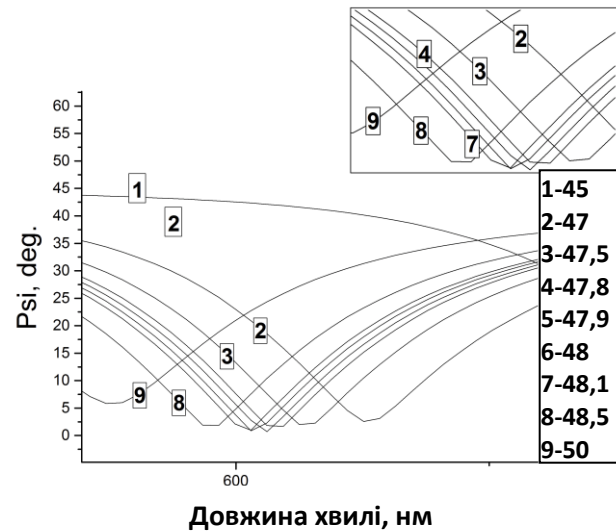


Рис. 10. Залежності еліпсометричного параметра Ψ від довжини хвилі (нм) для зразка 7 з базовим металевим шаром міді і шаром оксиду гафнію на його поверхні для різних кутів падіння в інтервалі від 45° до 50° . На вставці виділено фрагмент щодо мінімумів цих залежностей.

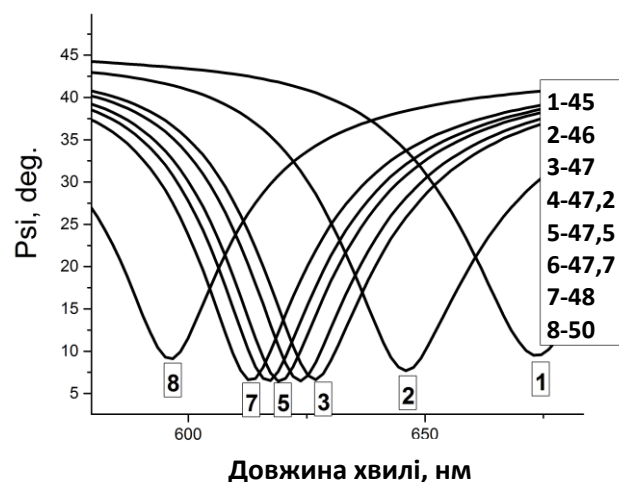


Рис. 11. Залежності еліпсометричного параметра Ψ від довжини хвилі (нм) для зразка 8 з базовим металевим шаром міді і з шаром оксиду гафнію та моношаром графену на його поверхні для різних кутів падіння в інтервалі від 45° до 50° .

Однак добре відомим недоліком використання Cu є його окислення в повітряній атмосфері. Цього можна уникнути, створивши метало-діелектричну систему, а саме, покрити тонку плівку міді оксидом HfO_2 [6]. На рис. 5. представлено, якими оптичними властивостями володіє цей шар в видимій області.

Тому краще б було перевірити, чи не погіршиться ефект плазмонного збудження в гетероструктурі з таким оксидом, а потім на її зовнішню поверхню нанести ще і шар графену. Для цього важливо було порівняти для двох зразків, один з яких є гетероструктурою з мідним шаром і осадженою на ньому плівкою оксиду HfO_2 (зразок 7), а інший – наноструктурованою системою, що складається з плівок хрому, міді, оксиду гафнію і графенового покриття (зразок 8), спектри еліпсометричного параметра $\Psi(\lambda)$, які представлені на рис. 10 і 11 відповідно. З цих рисунків видно, що формування оксидо-мідної плівки і осадження на неї шару графену (зразок 8) дещо розширює інтервал тих значень λ та кутів ϕ падіння світла на плівку, в межах яких мінімізується еліпсометричний параметр Ψ і певним чином зростає плазмонне збудження. Це означає, що чутливість сенсора, створеного на

основі останнього із зазначених гетероструктур (зразок 8) суттєво зростає як по можливості вибору λ , так і кута падіння ϕ , тобто оптимум для плазмонного ефекту із своєрідної щільної області значень цієї пари величин перетворюється в більш розширену форму в координатах (λ, ϕ) .

Висновки

Завдяки поляризаційним рефлектиметричним і багатокутовим спектроеліпсометричним дослідженням встановлено, що в гетероструктурах типу Cr-Cu-HfO_2 -графен завдяки нанесенню графену відбувається розширення спектральної області, де спостерігаються різкі мінімуми плазмонного збудження, положення яких залежить від довжини хвилі падаючого під певним кутом р-поляризованого світла та товщини функціонального мідного шару. Оптимальними для ефективного використання таких гетероструктур в якості оптичних сенсорів є спектральний діапазон 590-675 нм та інтервал кутів падіння від 45° до 50° .

Список використаних джерел

1. Плазмоніка міді та срібла з графеновим покриттям / [В. Г. Кравець, Р. Джеліл, І. Д. Кім та ін.]. // *Scientific Reports* volume 4. – 2014. – №5517.
2. Палік Е. Д. Довідник з оптичних констант твердих тіл / Е. Д. Палік., 1998. – 1088 с.
3. Спектроскопічна еліпсометрія графену та екситон-зміщеного піку ван Хова у поглинанні / [В. Г. Кравець, А. Н. Григоренко, Р. Р. Нейр та ін.]. // *PHYSICAL REVIEW B*. – 2010. – №155413.
4. Діагностика поверхні поляризованим світлом / Л. В. Поперенко, В. С. Стащук, І. А. Шайкевич, В. А. Одарич. – Київ: ВПЦ: «Київський університет», 2007. – 336 с.
5. Вард Л. Оптичні константи об'ємних матеріалів та плівок / Л. Вард. – Брістоль: Institute of Physics Bristol, 1988. – 291 с.
6. Сильний зв'язок дифракційно зв'язаних плазмонів та оптичних хвилеводних мод в смугастих діелектричних наноструктурах золота на довжинах хвиль телекомунікації / П. А. Томас, Г. Х. Аутон, Д. Кундіс, та ін. // *Sci Rep*. – 2017. – №45196.
7. Ретер Х. Збудження плазмонів та міжзонних переходів електронами / Х. Ретер. – Берлін, 1980. – 196 с.
8. Леттінгтон Е. А. Тонкоплівний діамант / Е. А. Леттінгтон, Д. В. Стідс. – Лондон: Chapman and Hall, 1994. – 155 с.
9. Оптика металевих структур / Л. В. Поперенко, Ю. В. Кудрявцев, В. С. Стащук, Я. П. Лі. – Київ: ВПЦ «Київський університет», 2013. – 531 с.

References

1. V. G. KRAVETS, R. JALIL, Y.-J. KIM and others (2014) Graphene-protected copper and silver plasmonics, *Scientific Reports*. 4, 5517.
2. E. D. PALIK, (1998) *Handbook of optical constants of solids*. Academic Press.
3. KRAVETS, V. G., GRIGORENKO, A. N., NAIR, R. R. and others (2010) Spectroscopic ellipsometry of graphene and an exciton-shifted van Hove peak in absorption, *Physical review B* 81, p. 155413.
4. POPERENKO, L.V. et al. (2007) *The diagnostics of surface by the polarized light*. Kyiv:VPC: «Kyiv university».
5. L. WARD, (1988) *The optical properties of bulk materials and films*. Institute of Physics, Bristol.
6. P. A. THOMAS, G. H. AUTON, D. KUNDYS and others, (2017), *Strong coupling of diffraction coupled plasmons and optical waveguide modes in gold stripe-dielectric nanostructures at telecom wavelengths.*, *Sci Rep*. 7: 45196.
7. H. RAETHER, (1980) *Excitation of Plasmons and interband transitions by Electrons*. Berlin
8. E. A. LETTINGTON, J.W. STEEDS, (1994) *Thin Film Diamond*. Chapman and Hall, London.
9. L.V. POPERENKO et al. (2013) *The optics of metal structures*. Kyiv:VPC: «Kyiv university».

Надійшла до редколегії 10.03.18