

УДК 535.012.

Кудрявцев Ю. В.¹, д.ф.-м.н., проф.,
Ляшенко І. О.², інж.,
Поперенко Л. В.³, д.ф.-м.н., проф.,
Щербakov А. О.⁴, студ.

Оптичні властивості і плазмонний резонанс в метало-діелектричних гетероструктурах з поверхневим шаром графену

¹Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, 03142, м. Київ, бульвар Академіка Вернадського, 36
^{2,3,4}Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01601, м. Київ, вул. Володимирська 64/13,
e-mail:⁴ plv@univ.kiev.ua,
⁴ andre.shcherbakov@gmail.com

Yu. V. Kudriavtsev¹, Dr. Sci., Prof.,
I. O. Liashenko², eng.,
L.V. Poperenko³, Dr. Sci., Prof.,
A. O. Shcherbakov⁴, stud.

Optical properties and plasmonic resonance in metal-dielectric heterostructures with surface graphene layer

¹G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of The N.A.S. of Ukraine, 03142, Kyiv, 36 Academician Vernadsky Boulevard
^{2,3,4}Taras Shevchenko National University of Kyiv, 01601, Kyiv, Volodymyrska st. 64/13,
e-mail:⁴ plv@univ.kiev.ua,
⁴ andre.shcherbakov@gmail.com

Методами рефлектометрії Кретчмана-Ретера в ATR-геометрії і багатокутової спектроеліпсометрії виміряно коефіцієнти відбиття і азимуту відновленої лінійної поляризації для різних кутів падіння світла на зразки шаруватих структур на склі «хром-БМ-оксид гафнію-графен» (благородний метал БМ=Cu, Ag чи Au). Обраховано у наближенні напівнескінченного середовища для плівок «хром-БМ» оптичні сталі: показники заломлення та поглинання, а також оптичну провідність і дійсну частину діелектричної проникності для різних довжин хвилі світла. В таких гетероструктурах на основі шарів БМ зафіксовано у видимому діапазоні довжин хвиль ефект плазмонного збудження і визначено найсприятливіші для БМ = Ag, Cu умови функціонування таких гетероструктур як оптичних сенсорів в своєрідних координатах «довжина хвилі світла зондового пучка -кут його падіння на шарувату структуру».

Ключові слова: рефлектометрія, р-поляризоване світло, багатокутова спектроеліпсометрія, плазмонне збудження, мідь, срібло, золото, графен.

The coefficients of reflection and azimuths of the restored linear polarization were measured by methods of reflectometry by Kretchmann-Raether in ATR-configuration as well as multi-angular spectroellipsometry for different angles of incidence on the samples of heterostructures "chrome-noble metal (NM)-hafnia oxide-graphene" (NM = Cu, Ag or Au). The optical constants namely indexes of refraction and absorption of films "chrome- NM" were also calculated for different wavelengths of light in the approximation of semi-infinite area. The plasmon excitation effect was observed in these NM-based heterostructures in the range of the visible and the most favorable condition for NM=Cu, Ag 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".

Key Words: reflectometry, p-polarized light, multi-angular spectroellipsometry, plasmon excitation, copper, silver, gold, graphene.

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

Вступ

Оптичні властивості метало-діелектричних гетероструктур типу «діелектрик (підкладка) - металевий шар (буфер) – власне функціональний базовий шар благородного металу - оксид перехідного металу (протектор від окислення) - зовнішній шар (графен) і їхній взаємозв'язок з електронною структурою вивчались в роботі [1]. В роботі [2] проведено також порівняння спектрів еліпсометричного параметра $\Psi(\lambda)$ для гетероструктур на базі мідної плівки, яка покрита або графеном, або двома шарами: діелектричною плівкою HfO_2 та графеном. В цій роботі показано, що чутливість сенсора, створеного на основі останнього із зазначених зразків, суттєво зростає як по вибору довжини хвилі λ світла, так і кута падіння ϕ світла на зразок: оптимум плазмонного ефекту в певному розумінні із обмеженої області в своєрідних координатах (λ, ϕ) перетворюються в більш розширену форму в таких координатах. Але специфіка цих властивостей, яка пов'язана із плазмовим збудженням в електронній підсистемі такого структурованого матеріалу за наявності в поверхневому шарі графена, ще не до кінця з'ясована в зв'язку з можливістю використання зазначеного типу гетероструктури в якості сенсорів при діагностиці середовищ методами плазмоніки. Тому метою роботи стало визначення оптимальних умов спостереження плазмового резонансу в покритих шаром оксиду та/чи графена метало-діелектричних структурах, базовим матеріалом в яких вибрано одного із елементів групи благородних металів, що знаходяться в кінцях 3d- (мідь), 4d- (срібло) і 5d- (золото) рядів таблиці Менделєєва, як і порівняльний аналіз отриманих для кожного з них експериментальних результатів.

Експериментальна частина

У даній роботі були використані наступні зразки:

Зразок №1:

$\text{Cr}(1.5\text{ нм})_ \text{Ag}(53\text{ нм})$

Зразок №2:

$\text{Cr}(1.5\text{ нм})_ \text{Ag}(53\text{ нм})_ \text{Graphene}$

Зразок №3:

$\text{Cr}(1.5\text{ нм})_ \text{Ag}(45\text{ нм})_ \text{HfO}_2(7\text{ нм})$

Зразок №4:

$\text{Cr}(1.5\text{ нм})_ \text{Ag}(45\text{ нм})_ \text{HfO}_2(7\text{ нм})_ \text{Graphene}$

Зразок №5:

$\text{Cr}(1.5\text{ нм})_ \text{Au}(47\text{ нм})$

Зразок №6:

$\text{Cr}(1.5\text{ нм})_ \text{Cu}(43\text{ нм})_ \text{HfO}_2(7\text{ нм})$

Зразок №7:

$\text{Cr}\quad \text{Ag}(43\text{ нм})_ \text{HfO}_2(7\text{ нм})$

Зразок №8:

$\text{Cr}(1.5\text{ нм})_ \text{Au}(43\text{ нм})_ \text{HfO}_2(7\text{ нм})$

Зразок №9:

$\text{Cr}(1.5\text{ нм})_ \text{Cu}(43\text{ нм})_ \text{HfO}_2(7\text{ нм})_ \text{Graphene}$

Спектральні вимірювання проведено методами еліпсометрії [3] і рефлектометрії при зондуванні гетероструктури р-поляризованим світлом.

Основою експерименту стала оптична діагностика плазмонного ефекту шляхом використання явища відбивання р-поляризованого світла від сформованої гетероструктури із плазмонним збудженням і вимірювання спектра коефіцієнта відбиття $R_p(\lambda)$ методом Кретчмана-Петера в ATR-геометрії. Проведено також вимірювання методом багатокуткової спектроеліпсометрії з можливістю визначення 2-х параметрів: азимута відновленої лінійної поляризації Ψ і зсуву фаз Δ між ортогональними компонентами вектора поляризації при різних ϕ для цих гетероструктур.

Удосконалення в будові зазначеної гетероструктури з використанням базового шару благородного металу виявиться довершеним, коли настане можливість переконатись у тому, що вибір Cu як функціонального матеріалу для металевої плівки в плазмонному сенсорі є також одним із найбільш ефективних при співставних умовах з іншими елементами із кінців трьох d – перехідних рядів. До них слід віднести необхідні товщини шарів і розміри чутливої ділянки осаджених плівок в сенсорі та кількість використаного матеріалу з урахуванням його собівартості, стійкість поверхневого покриття до окислення в повітряній атмосфері, тощо. Для цього необхідно провести експеримент з гетероструктурами, де використані провідні в плазмоніці метали – срібло і золото, і порівняти ці результати з подібними даними, отриманими стосовно міді в роботі [2]. Тому на рисунках 1 і 2 представлено спектри $R_p(\lambda)$ гетероструктур, в котрих базовою є срібна плівка, і на яких або не осаджено графен (рис.1), або утворено покриття з нього (рис. 2). Цікаво, що змінюються суттєво в розширених діапазонах і по λ , і по ϕ після осадження на срібній плівці тільки оксиду HfO_2 і спектр $R_p(\lambda)$ (рис.3), і спектр еліпсометричного параметра $\Psi(\lambda)$ (рис.4). Коли ж потім на цій діелектричній плівці додатково нанесено покриття з графена (зразок 4), сформований сенсор у порівнянні із зразком 3 стає більш чутливим до змін куткового положення

плазмонного мінімуму при варіації довжини хвилі світла як в спектрах $R_p(\lambda)$ (рис. 5), так і $\Psi(\lambda)$ (рис.6). Виявляється, що для зразка 4 зміна в спектрі $R_p(\lambda)$ (рис.5) кутового положення мінімуму на один градус досягається в майже вдвічі вузшому інтервалі довжин хвиль. За рахунок цього підвищиться ефективність дії сенсора, верхнім шаром якого слугуватиме графен.

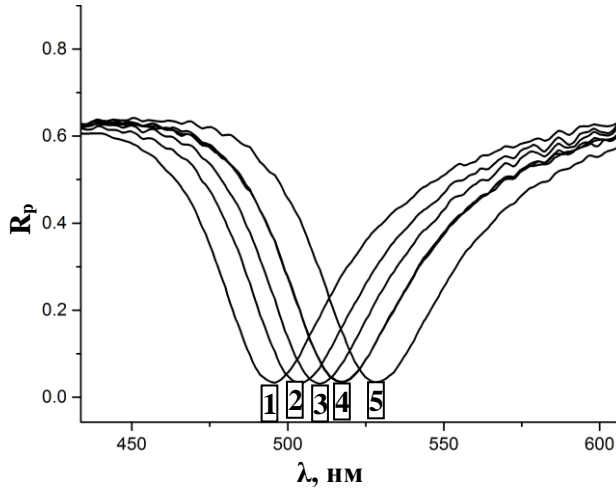


Рис.1. Залежності коефіцієнта відбиття р-поляризованого світла від довжини хвилі (нм) для зразка 1 при різних кутах падіння. Криві: 1, 2, 3, 4, 5 відповідають кутам падіння: 48°, 47,7°, 47,5°, 47,3°, 47°.

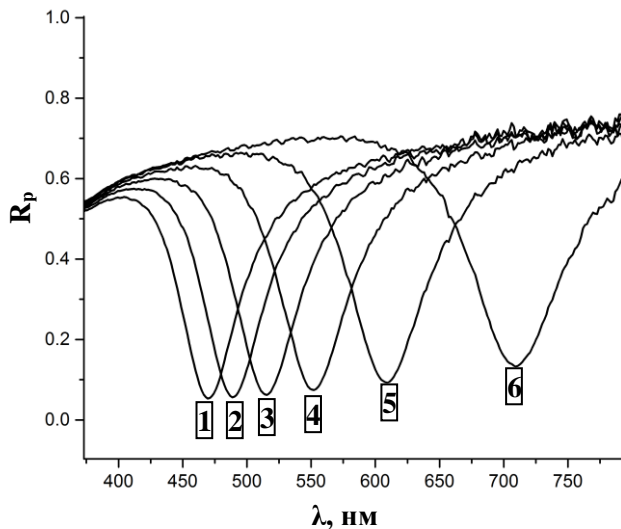


Рис.2. Залежності коефіцієнта відбиття р-поляризованого світла від довжини хвилі (нм) для зразка 2 при різних кутах падіння. Криві: 1, 2, 3, 4, 5, 6 відповідають кутам падіння: 50°, 49°, 48°, 47°, 46°, 45°.

Слід підкреслити, що при певних товщинах осадженого срібла ($d=53$ нм, рисунки 1 і 2, та 45 нм, рисунки 3 і 4, відповідно) і використанні графена в таких гетероструктурах плазмонний ефект зростає сильніше, ніж у

випадку використання міді (зразок 6 у нашій роботі [2]). Проте, за менших товщин ($d=43,5$ нм) плівки міді (як матеріала більш дешевого у порівнянні з іншими благородними металами), додатково покритої лише оксидом гафнія, сенсор не уступатиме по чутливості і за λ , і за ϕ при використанні в плазмоніці для аналітичних вимірювань і діагностики об'єктів за умов більш широкого масштабу їх проведення (зразок 7 у роботі [2]).

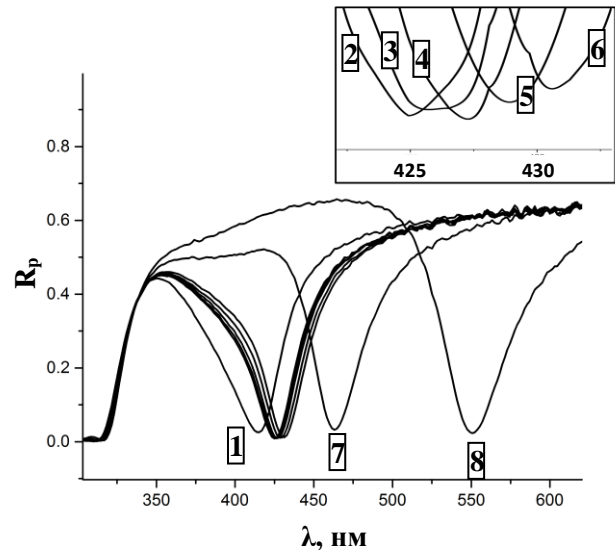


Рис.3. Залежності коефіцієнта відбиття р-поляризованого світла від довжини хвилі (нм) для зразка 3 при різних кутах падіння. Криві: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 відповідають кутам падіння: 60°, 56,5°, 56,3°, 56°, 55,5°, 55°, 50°, 45°.

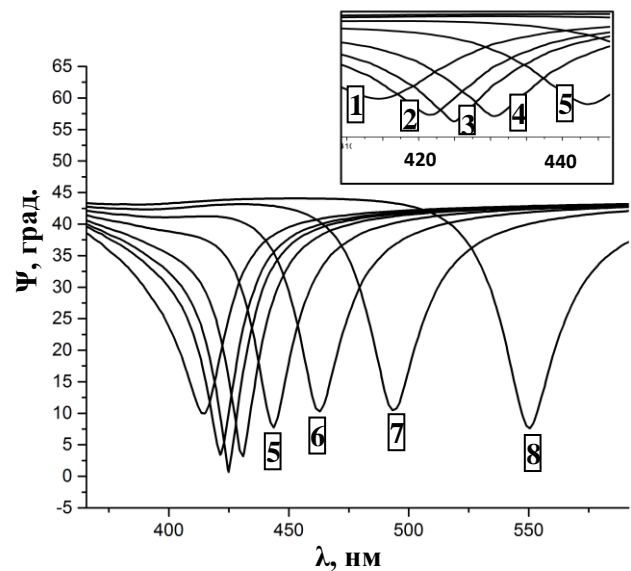


Рис.4. Залежності кута відновленої лінійної поляризації в градусах від довжини хвилі (нм) для зразка 3 при різних кутах падіння. Криві: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 відповідають кутам падіння: 60°, 57,5°, 56,5°, 55°, 52,5°, 50°, 47,5°, 45°.

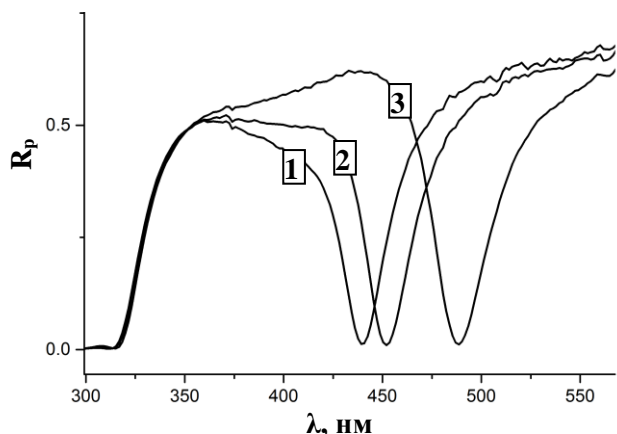


Рис. 5. Залежності коефіцієнта відбиття р-поляризованого світла від довжини хвилі (нм) для зразка 4 при різних кутах падіння. Криві: 1, 2, 3 відповідають кутам падіння: 60°, 56°, 50°.

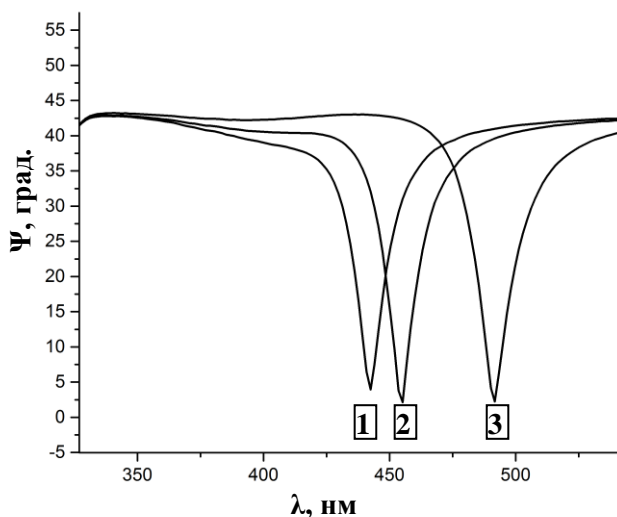


Рис. 6. Залежності кута відновленої лінійної поляризації в градусах від довжини хвилі (нм) для зразка 4 при різних кутах падіння. Криві: 1, 2, 3 відповідають кутам падіння: 60°, 56°, 50°.

Більше того, проведений нами еліпсометричний експеримент переконливо показав, що використання такого типового в плазмонці матеріалу як золото в плівковій металевій підсистемі гетероструктури при підвищених товщинах ($d=47$ нм) не призведе до підвищення чутливості відповідного сенсора (рис.7). Із рис.7 видно, що і діапазон чутливості за зміни значень ϕ і λ стосовно плазмонного мінімуму, і власне його глибина у цьому випадку різко зменшується.

Важливо було визначити в наближенні напівнескінченного середовища і за безпосередніми спектрами оптичних сталей n і k , та дійсної частини діелектричної проникності і оптичної провідності (рис.8), обчислених для гетероструктур, які вміщували шари кінцевих d -

елементів 3-5 рядів таблиці Менделєєва: Cu, Ag і Au, якими саме є характерні області міжзонного та плазмонного поглинання. Із рис.8 видно, що інтенсивне міжзонне поглинання в сформованих гетероструктурах, як і в хімічно чистих благородних металах, починається при енергіях фотонів 2 еВ і вище.

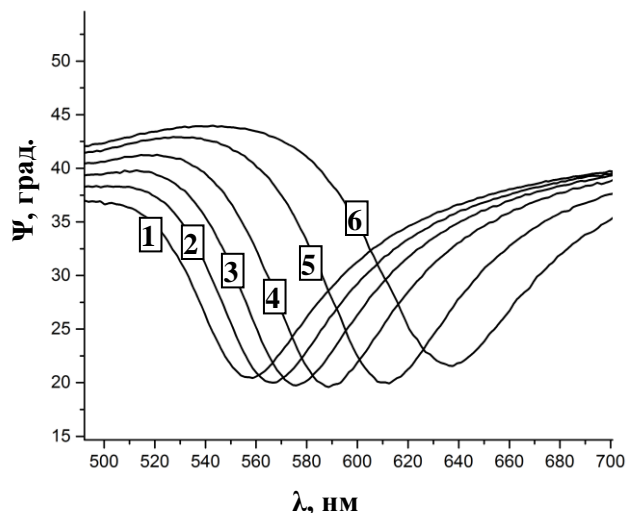


Рис. 7. Залежності кута відновленої лінійної поляризації в градусах від довжини хвилі (нм) для зразка 5 при різних кутах падіння. Криві: 1, 2, 3, 4, 5, 6 відповідають кутам падіння: 52°, 51°, 50°, 49°, 48°, 47°.

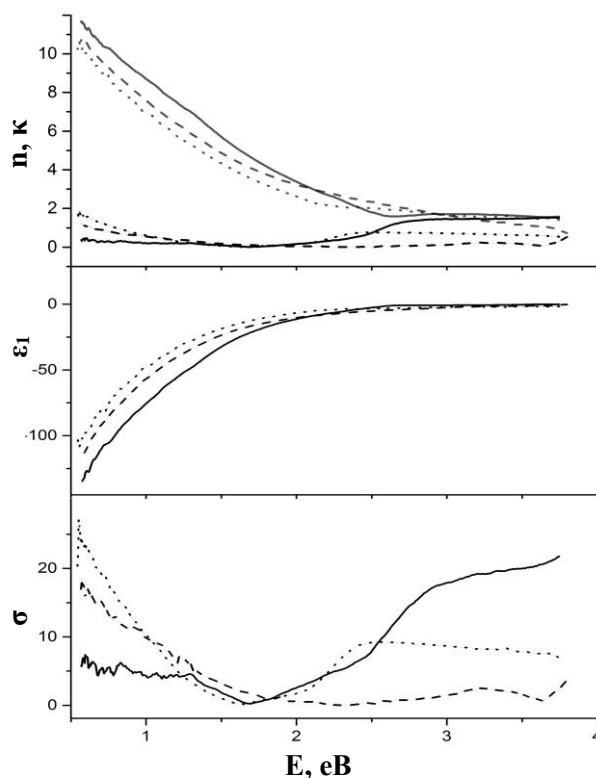


Рис. 8. Оптичні сталі n і k , дійсної частини діелектричної проникності ϵ_1 та оптична провідність σ гетероструктур з шарами Cu (зразок 6, пунктирні криві), Ag (зразок 7, штриховані криві) і Au (зразок 8, цілі криві), отримані на основі еліпсометричних даних.

Порівняння ж отриманих на основі еліпсометричних вимірювань оптичних спектрів для гетероструктур, що базуються, перш за все, на металевому шарі із міді, покритому діелектриком HfO_2 , як і додатково - шаром графену на такий діелектричний плівці (рис. 9), показує, що притаманні хімічно чистій міді смуги міжзонного поглинання чітко проявляються в спектрах оптичної провідності обох гетероструктур (зразки 6 і 9). В той же час саме у видимій області, де значний вклад в поглинання дає плазмонне збудження, в зразку 9 помітна особливість у вигляді широкого максимума при енергіях фотонів 1,0 - 1,5 еВ. Порівняно з оптичною провідністю гетероструктури без графену (зразок 6) σ шаруватої системи з графеном (зразок 9) суттєво спадає в ближній інфрачервоній області (рис. 9).

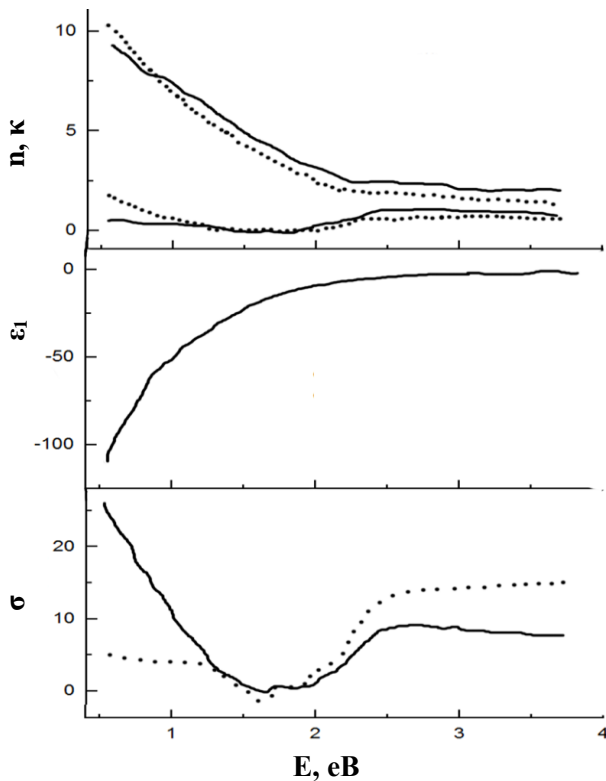


Рис. 9. Оптичні сталі n і k , дійсної частина діелектричної проникності ϵ_1 та оптична провідність σ гетероструктур з шарами Cu з графеном (зразок 9, пунктирні криві) та без графену (зразок 6, суцільні криві), отримані на основі еліпсометричних даних.

В рамках теорії Друде вільних електронів [4, 5] за розрахованими спектральними залежностями відповідних відношень дійсної і уявної частин діелектричної проникності через так звані діаграми Арганда визначено плазмові ω та релаксаційні γ частоти носіїв заряду

гетероструктур (зразки 7 і 8) з металевими базовими шарами Ag (рис. 10) і Au (рис. 11). Розраховані величини цих частот близькі до тих, що притаманні зазначеним благородним металам в масивних зразках цих металів.

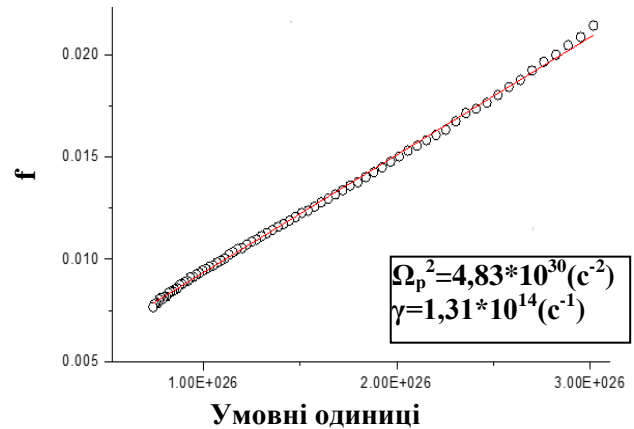


Рис. 10 Діаграма Арганда для зразка 7.

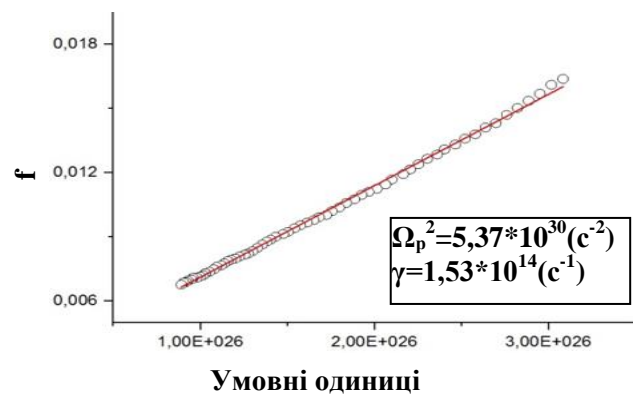


Рис. 11 Діаграма Арганда для зразка 8.

Висновки

Таким чином, покриті графеном плівки срібла і міді, що входять до складу основного шару метало-діелектричних гетероструктур типу «діелектрик (підкладка) - металевий шар (буфер: хром) – власне функціональний базовий шар благородного металу (Cu , Ag чи Au) - оксид перехідного металу (протектор від окислення: оксид гафнію)-зовнішній шар (графен)», при їх використанні в якості сенсорів є цілком спроможною альтернативою традиційним дорогоцінним металам (зазвичай золото) для застосування у плазмоніці. Зазначені гетероструктури є відносно дешеві, стабільні за своєю атомною будовою, а також відтворювані за своїми оптоелектронними характеристиками. Такі високоякісні плазмонні матеріали стануть

також придатними для широкого нановиробництва. Більше того, покриті лише оксидом гафнію шари міді чи срібла в якості

сенсорів також придатні для відповідних застосувань, бо володіють низькими плазмонними втратами.

Список використаних джерел

1. Оптичні властивості метало-діелектричних структур з поверхневим шаром графену / [В. Г. Кравець, Ю. В. Кудрявцев, І. О. Ляшенко та ін.]. // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка, Серія фізико-математичні науки. – 2017. – №3. – с. 287.
2. Підсилення плазмонного резонансу в метало-діелектричних гетероструктурах з поверхневим шаром графена / В. Г. Кравець, І. О. Ляшенко, Л. В. Поперенко, А. О. Щербаков. // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка, Серія фізико-математичні науки. – 2018. – №1.
3. Поперенко Л. В. Прецизійні пристрої і прилади оптотехніки / Л. В. Поперенко, В. С. Стащук, І. А. Шайкевич. – Київ: ВПЦ "Київський університет", 2015. – 712 с.
4. Палік Е. Д. Довідник з оптичних констант твердих тіл / Е. Д. Палік., 1998. – 1088 с.
5. Бартоло Б. Д. Колективні збудження у твердому тілі / Бартоло Б. Д., Данко Д. – Нью Йорк: Пленум Прес, 1983. – 113 с.

References

1. V.G. KRAVETS, YU. V. KUDRIAVTSEV, I.O. LIASHENKO and others (2017) Optical properties of metal-dielectric structures with surface graphene layer, *Bulletin of Taras Shevchenko National University of Kyiv, Series Physics & Mathematics*, 3.
2. V.G. KRAVETS, I.O. LIASHENKO, L.V. POPERENKO, A. O. SHCHERBAKOV (2018) Amplification of plasmon resonance in metal-dielectric hetero-structures with graphene surface layer, *Bulletin of Taras Shevchenko National University of Kyiv, Series Physics & Mathematics*, 1.
3. L. V. POPERENKO, V. S. STASHCHUK, I. A. SHAYKEVYCH, (2015) *Precision devices and optoelectronic devices*. VPC "Kyiv University".
4. E. D. PALIK, (1998) *Handbook of optical constants of solids*. Academic Press.
5. B. D. BARTOLO, J. DANKO (1983) *Collective Excitations in Solids*. Plenum Press.

Надійшла до редколегії 25.06.18