

Особенности формирования и свойства тонких пленок и массивов частиц золота, получаемых на поверхности опаловых пленок

© Е.В. Панфилова, А.А. Доброносова

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

Представлена технология получения тонких пленок и регулярных массивов наночастиц золота на поверхности опаловых пленок. Приведены результаты исследования параметров рельефа образцов полученных структур на спектрофотометре, атомно-силовом микроскопе и спектрометре комбинационного рассеяния. Выявлено, что, варьируя время нанесения золота, на поверхности опаловой пленки можно сформировать как массивы частиц нанометрового размера, так и сплошную повторяющую рельеф опаловой матрицы пленку золота. Обнаружено, что сформированные массивы частиц обладают свойствами плазмонных структур, демонстрируя эффект усиления комбинационного рассеяния. Представленные результаты могут быть использованы при разработке технологии формирования разнообразных слоистых структур и систем частиц на поверхности опаловых матриц, в частности, в производстве устройств фотоники, чувствительных элементов газовых сенсоров, усиливающих комбинационное рассеяние подложек и эмиссионных устройств.

Ключевые слова: *опал, опаловая матрица, тонкие пленки, массивы наночастиц, плазмонные структуры, вакуумное осаждение*

Введение. Пленки синтетического опала и слоистые структуры, создаваемые на их основе вакуумными способами, перспективны для использования в электронной технике. Процессу нанесения пленок на поверхность опаловой матрицы посвящены исследования [1, 2] и работы ряда других исследователей [3–5]. В этих работах процесс роста пленки рассмотрен в контексте формирования поверхности с регулярным рельефом. В данной статье речь пойдет о технологической возможности формирования на поверхности опаловой матрицы разнообразных типов структур: массивов наночастиц, повторяющих рельеф опаловой матрицы пленок и пленок с шероховатостью меньшей, чем у поверхности опаловой матрицы. Подобные структуры могут обладать свойствами не только фотонных, но и плазмонных кристаллов [6]. В работе представлены результаты исследования образцов, полученных вакуумным нанесением золота на поверхность опаловых пленок.

Получение образцов. Исследуемые образцы представляют собой сформированную на подложках из стекла размером 10×10 мм структуру, состоящую из адгезионного слоя хрома Cr толщиной 1 мкм,

опаловой пленки толщиной в несколько слоев сфер кремнезема SiO_2 средним диаметром 280 нм и слоя золота Au с варьируемой толщиной до 180 нм (рис. 1). Слои хрома и золота были нанесены методом магнетронного распыления в вакууме с помощью системы для нанесения пленок в вакууме SPI supplies научно-образовательного центра «Функциональные микро/наносистемы» МГТУ им. Н.Э. Баумана и установки вакуумного нанесения тонких пленок кафедры «Электронные технологии в машиностроении» названного университета. Опаловые пленки наносили, используя метод вертикального вытягивания кремнезема из коллоидного раствора. Последний метод представляет собой вытягивание подложки из раствора, в процессе которого на вертикально расположенной подложке формируется тонкая пленка со структурой опаловой матрицы, формирование которой происходит за счет движения сфер в сторону мениска жидкости.

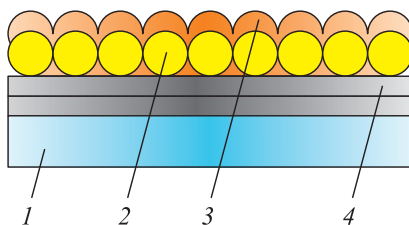


Рис. 1. Строение исследуемых образцов:
1 — подложка; 2 — опаловая пленка SiO_2 ;
3 — Au; 4 — Cr

Результаты исследования образцов и обсуждение результатов. Оптические свойства опаловой пленки исследованы на спектрофотометре Epsilon. Исследование поверхности полученных образцов и контроль толщины пленки золота на образце-свидетеле осуществлены на сканирующем зондовом микроскопе Solver Next методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме. Исследование спектра комбинационного рассеяния было выполнено на рамановском спектрометре HR 800 в Институте проблем лазерных и информационных технологий РАН и раман-спектрометре Renishaw InVia Basis в ООО «Новые плазменные технологии».

Выполненное на опаловой пленке исследование спектра отражения показало, что сформированная пленка имеет структуру фотонного кристалла. На изображении спектра отражения R опаловой пленки в области $\lambda = 650$ нм четко определяется фотонная запрещенная зона (рис. 2).

АСМ-сканирование образца подтвердило наличие регулярной структуры (рис. 3).

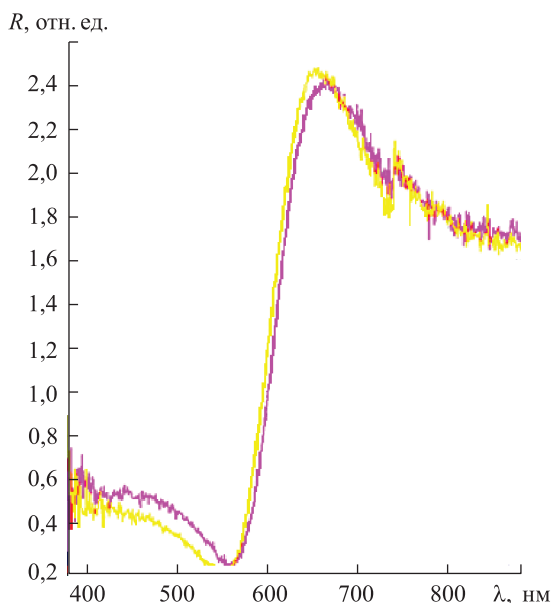


Рис. 2. Спектр отражения опаловой пленки

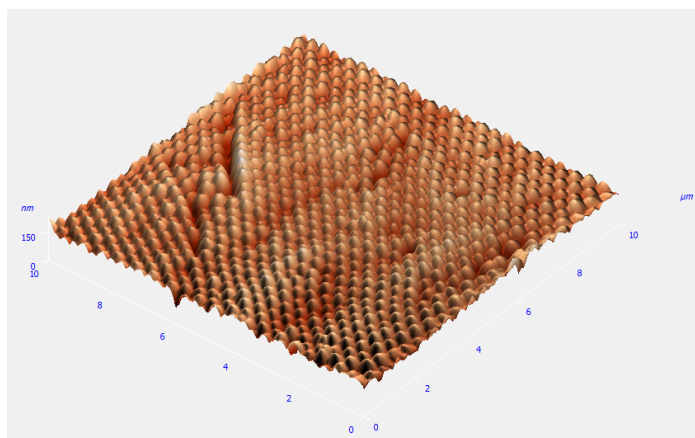


Рис. 3. АСМ-изображение опаловой пленки

Дальнейшие исследования производились для структур, в которых на поверхность опаловой пленки был осажден слой золота толщиной, варьируемой от 20 до 200 нм.

Рельеф поверхности полученных структур исследовали по следующим параметрам: шероховатость Ra , средняя высота рельефа H_p и средняя кривизна профиля сферы кремнезема. Для определения двух последних параметров был построен профиль рельефа для каж-

ного из образцов. Средняя высота рельефа H_p определена как усредненное по наиболее четко определяемому на анализируемом скане профилю расстояние между выступами и впадинами (рис. 4). Кривизна профиля сферы охарактеризована коэффициентом a . Для определения среднего значения указанного коэффициента была проведена аппроксимация профиля пяти произвольно выбранных сфер каждого образца кривыми третьего порядка $ax^3 + bx^2 + cx$. На рис. 5 представлен профиль одной сферы и кривая аппроксимации профиля. Значения шероховатости Ra (среднее арифметическое отклонение профиля по образцу) определено по всей поверхности скана средствами программы обработки изображений АСМ.

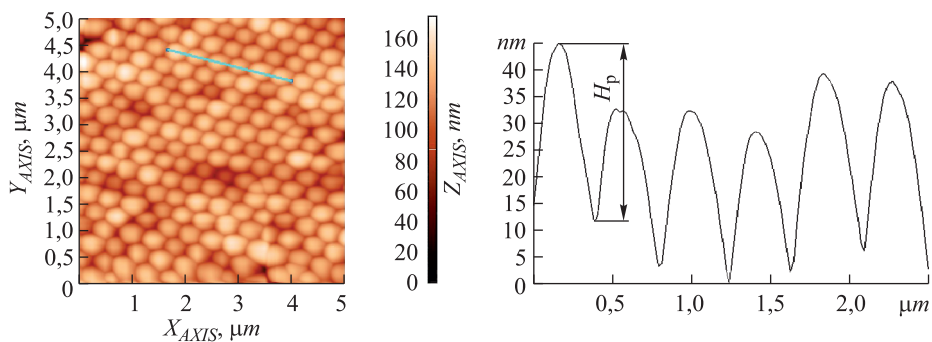


Рис. 4. Профиль рельефа образца до вычитания наклона пленки золота толщиной 108 нм

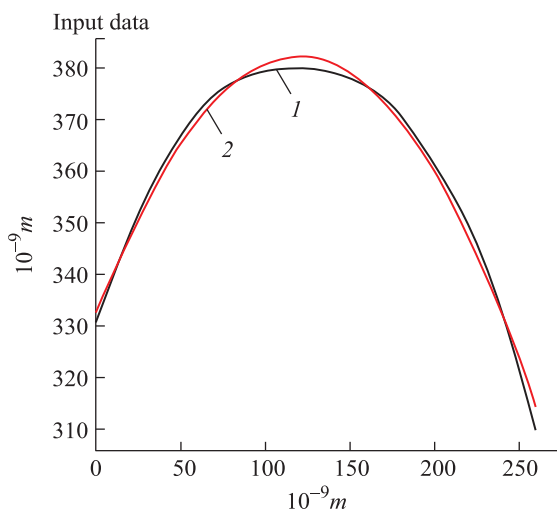


Рис. 5. Профиль опала с пленкой золота толщиной 108 нм (1) и кривая аппроксимации уравнением третьего порядка (2). По горизонтальной оси отложена ширина сферы в области сечения, нм, по вертикальной — высота сферы в области сечения, нм

Были проведены две серии эксперимента, разнесенные по времени: для пленок толщиной до 100 нм и от 100 до 180 нм. В результате обработки результатов были построены кривые зависимости высоты рельефа, шероховатости поверхности и кривизны профиля сферы от толщины нанесенной пленки, измеренной на образце-свидетеле (рис. 6).

Исследование высоты рельефа H_p , проведенное на четко определяемых профилях, выявило неоднородность характера изменения рельефа образца по мере нарастания пленки на поверхности сфер. Высота рельефа медленно нарастает, пока не достигнет толщины порядка 80...100 нм, затем начинает уменьшаться. При толщине от 200 нм рельеф пленок золота, нанесенных на опаловый подслои, не отличается от рельефа пленок, нанесенных непосредственно на стеклянную подложку.

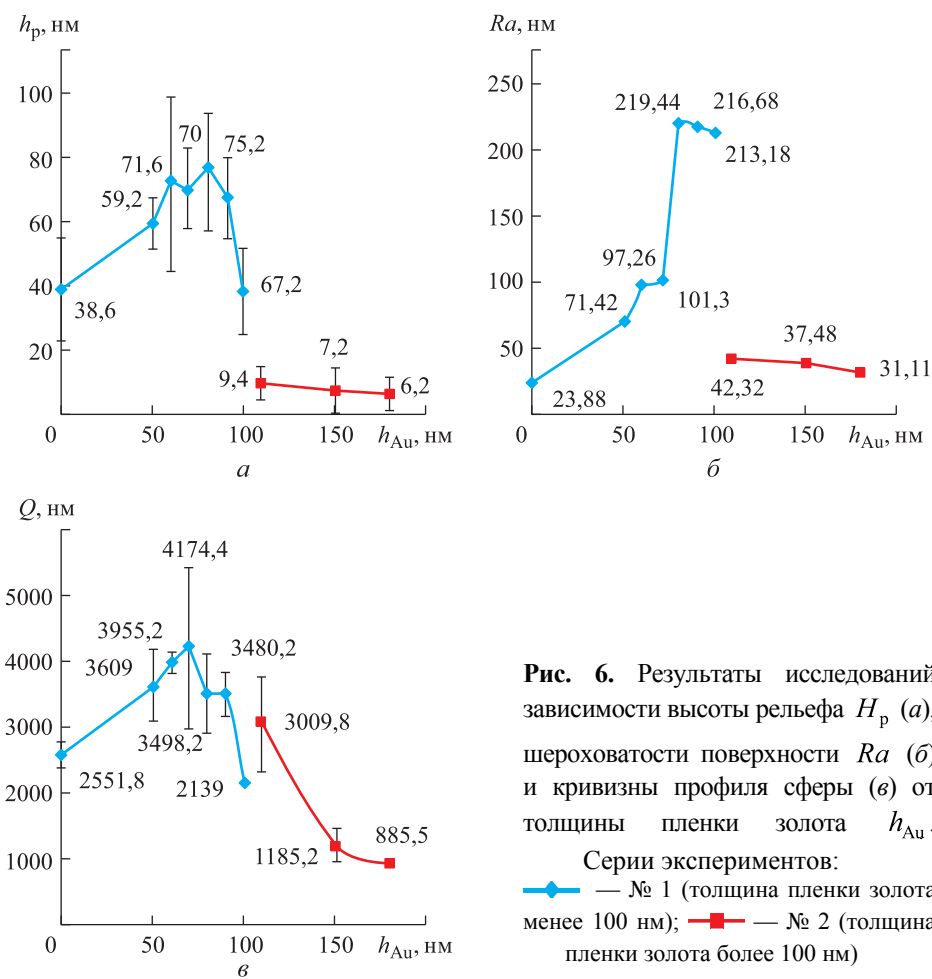


Рис. 6. Результаты исследований зависимости высоты рельефа H_p (а), шероховатости поверхности Ra (б) и кривизны профиля сферы (в) от толщины пленки золота h_{Au} .

Сери́и экспериментов:
 — \blacklozenge — № 1 (толщина пленки золота менее 100 нм);
 — \blacksquare — № 2 (толщина пленки золота более 100 нм)

Исследование двух других параметров рельефа, определенных по всей поверхности скана либо на произвольно выбранных сферах, также свидетельствует о том, что с увеличением толщины пленки свыше 100 нм рельеф поверхности образца становится менее развитым.

По результатам приведенных выше исследований можно судить о механизме роста пленки золота на поверхности синтетического опала. Очевидно, что процесс включает несколько этапов:

- начало роста пленки (именно в этот момент происходит преимущественный рост пленки на вершинах сфер), на поверхности опаловой пленки формируется массив отдельных частиц осаждаемого материала;
- «закупоривание» пор (материал больше не попадает внутрь матрицы), во время которого между частицами создаются перемычки;
- рост сплошной пленки.

Таким образом, варьируя время нанесения золота в пределах указанных выше толщин золотой пленки на образце-свидетеле, на поверхности опаловой пленки можно сформировать как массивы частиц нанометрового размера, так и сплошную пленку золота, повторяющую рельеф опаловой матрицы (рис. 7).

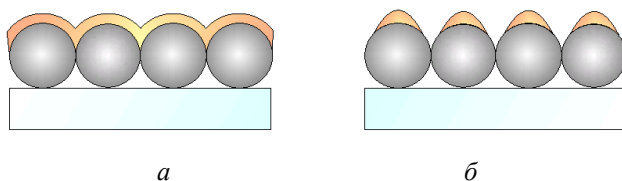


Рис. 7. Варианты структур, получаемых при осаждении тонкой пленки на опаловую матрицу:
a — сплошная пленка; *б* — массивы частиц

Поскольку подобного рода структуры перспективны с точки зрения возникновения плазмонных эффектов, определенный интерес представляло исследование спектров их комбинационного рассеяния. На рис. 8 представлен спектр комбинационного рассеяния (КР), полученный для золота с толщиной пленок на образце-свидетеле 50 и 180 нм в присутствии красителя родамина 6Ж (кривые 2 и 3, соответственно), подтверждающий наличие ГКР-эффекта на исследуемых структурах.

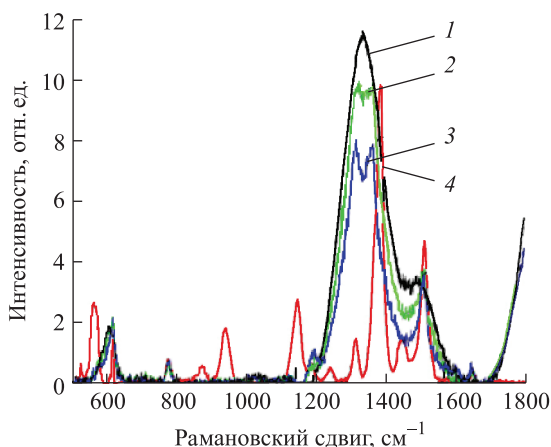


Рис. 8. Спектры КР без использования красителя (1), спектр в присутствии красителя родамина 6Ж с толщиной пленок 50 (2) и 180 нм (3), опорный спектр в присутствии красителя родамин 6Ж, полученный авторами [7] на образцах с золотыми наностержнями (4)

Заключение. При исследовании образцов с вакуумным нанесением золота на поверхность опаловых пленок получены результаты, которые могут быть использованы при разработке технологии формирования разнообразных слоистых структур и систем частиц на поверхности опаловых матриц, в частности, в производстве устройств фотоники, чувствительных элементов газовых сенсоров, ГКР-подложек и эмиссионных устройств.

Авторы выражают искреннюю благодарность М.И. Самойловичу (АО «ЦНИТИ «Техномаш») за предоставленный коллоидный раствор кремнезема и М.Ю. Цветкову (Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН) за помощь в проведении КР-исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Булыгина Е.В., Сидорова С.А., Беседина К.Н. Исследование микрорельефа тонкопленочных структур, сформированных на поверхности синтетического опала. *Высокие технологии в промышленности России. Материалы XV междунар. науч.-техн. конф. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана, 9–11 сентября 2009 г.* Москва, Ред.-изд. группа ОАО ЦНИТИ «Техномаш», 2009, с. 491–493.
- [2] Беседина К.Н., Вострикова А.В., Двухшерстова О.О., Калинин В.Н., Панфилова Е.В. Исследование процесса нанесения тонких пленок на наноструктурированную поверхность. *Наноинженерия*, 2013, № 12 (30), с. 36–38.

- [3] Алексеева Н.О., Вейсман В.Л., Гребнева Л.В., Лукин А.Е., Панькова С.В., Соловьев В.Г., Яников М.В. Экспериментальное исследование поверхности опалов, покрытых тонкой пленкой алюминия. *Вестник Псковского государственного университета. Сер. Естественные и физико-математические науки*, 2012, № 1, с. 176–181.
- [4] Zhan P., Wang Z.L., Dong H., Sun J., Wu J., Wang H.-T. et al. The anomalous infrared transmission of gold films on two-dimensional colloidal crystals. *Advanced Materials*, 2006, vol. 18, pp. 1612–1616.
- [5] Ding B., Pemble M.E., Korovin A.V., Peschel U., Romanov S.G. Gold film-terminated 3-dimensional photonic crystals. *Applied Physics*, 2011, vol. 103, pp. 889–894.
- [6] Ding B., Bardosova M., Pemble M.E., Korovin A.V., Peschel U., Romanov S.G. Broadband omnidirectional diversion of light in hybrid plasmonic-photonic heterocrystals. *Advanced Functional Materials*, 2011, vol. 21, pp. 4182–4192.
- [7] Цветков М.Ю., Баграташвили В.Н., Самойлович М.И., Хлебцов Н.Г., Хлебцов Б.Н., Евлашин С.А. SERS подложки на основе самоасSEMBЛИРОВАННЫХ И ГИБРИДНЫХ ПЛАЗМОННЫХ НАНОСТРУКТУР. *Высокие технологии в промышленности России. Материалы XV междунар. науч.-техн. конф. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана, 11–13 сент. 2014 г.* Москва, Ред.-изд. группа ОАО ЦНИТИ «Техномаш», 2014, с. 368–385.

Статья поступила в редакцию 03.04.2017

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Панфилова Е.В., Доброносова А.А. Особенности формирования и свойства тонких пленок и массивов частиц золота, получаемых на поверхности опаловых пленок. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2017, вып. 8.

<http://dx.doi.org/10.18698/2308-6033-2017-8-1650>

Панфилова Екатерина Вадимовна — канд. техн. наук, доцент кафедры «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Область научных интересов: нанотехнологии, коллоидные наноструктуры, тонкие пленки.
e-mail: ev-panfilova@mail.ru

Доброносова Алина Александровна — студент МГТУ им. Н.Э. Баумана. Область научных интересов: нанотехнологии, тонкие пленки.
e-mail: dobronosova.bmstu@yandex.ru

Formation specifics and properties of gold particle thin films and arrays deposited on the surface of opal films

© E.V. Panfilova, A.A. Dobronosova

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russia

We present a technology for depositing thin films and regular arrays of gold nanoparticles on the surface of opal films. We supply the results of studying the relief parameters in the samples of the resulting structures using a spectrophotometer, an atomic-force microscope and a Raman spectrometer. We determine that by varying the time of depositing the gold it is possible to form on the opal surface either nanometre-scale particle arrays or a continuous gold film following the relief of the opal matrix. We found out that the particle arrays formed have plasmonic structure properties, demonstrating effects of amplifying surface enhanced Raman scattering. The results presented may aid in developing a technology for forming various layered structures and particle systems on the surface of opal matrices, for instance, in manufacturing photonics devices, gas sensor detectors, substrates amplifying surface enhanced Raman scattering, and emission devices.

Keywords: *opal, opal matrix, thin films, nanoparticle arrays, plasmonic nanostructures, physical vapour deposition*

REFERENCES

- [1] Bulygina E.V., Sidorova S.A., Besedina K.N. Issledovanie mikroreliefa tonkoplenochnykh struktur, sformirovannykh na poverkhnosti sinteticheskogo opala [Investigating microrelief of thin-film structures formed on the surface of a synthetic opal]. *Vysokie tekhnologii v promyshlennosti Rossii. Materialy XV mezhdunar. nauch.-tekhn. konf.* [High technology in Russian industry. Proc. of the 15th international scientific and technological conference]. Moscow, Bauman Moscow State Technical University, 9–11 September 2009. Moscow, JSC TECHNOMASH Publ., 2009, pp. 491–493.
- [2] Besedina K.N., Vostrikova A.V., Dvukhshestova O.O., Kalinin V.N., Panfilova E.V. *Nanoinzheneriya — Nanoengineering*, 2013, no. 12 (30), pp. 36–38.
- [3] Alekseeva N.O., Veysman V.L., Grebneva L.V., Lukin A.E., Pankova S.V., Solovov V.G., Yanikov M.V. *Vestnik Pskovskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. Estestvennye i fizikomatematicheskie nauki — “Vestnik PskovSU” Magazine (Herald of Pskov State University), Series “Natural and physical and mathematical sciences”*, 2012, no. 1, pp. 176–181.
- [4] Zhan P., Wang Z.L., Dong H., Sun J., Wu J., Wang H.-T. et al. *Advanced Materials*, 2006, vol. 18, pp. 1612–1616.
- [5] Ding B., Pemble M.E., Korovin A.V., Peschel U., Romanov S.G. *Applied Physics*, 2011, vol. 103, pp. 889–894.
- [6] Ding B., Bardosova M., Pemble M.E., Korovin A.V., Peschel U., Romanov S.G. *Advanced Functional Materials*, 2011, vol. 21, pp. 4182–4192.
- [7] Tsvetkov M.Yu., Bagratashvili V.N., Samoylovich M.I., Khlebtsov N.G., Khlebtsov B.N., Evlashin S.A. SERS podlozhki na osnove samoassemblirovannykh i gibrnidnykh plazmonnykh nanostruktur [SERS substrates based on self-assembling and hybrid plasmonic nanostructures]. *Vysokie tekhnologii v promyshlennosti Rossii. Materialy XV mezhdunar. nauch.-tekhn. konf.* [High technology in Russian industry. Proc. of the 15th international scientific and

technological conference]. Moscow, Bauman Moscow State Technical University, 11–13 September, 2014. Moscow, JSC TECHNOMASH Publ., 2014, pp. 368–385.

Panfilova E.V., Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Electron Beam Technologies in Mechanical Engineering, Bauman Moscow State Technical University. Specialises in nanotechnology, colloidal nanostructures, thin films.
e-mail: ev-panfilova@mail.ru

Dobronosova A.A., student, Bauman Moscow State Technical University. Specialises in nanotechnology, thin films. e-mail: dobronosova.bmstu@yandex.ru