

Локальные поверхностные плазмонные резонансы в пленочных структурах Cu/As₂Se₃¹⁾

В. Я. Когай²⁾, Г. М. Михеев

Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН, 426067 Ижевск, Россия

Поступила в редакцию 14 июня 2024 г.

После переработки 5 июля 2024 г.

Принята к публикации 5 июля 2024 г.

Впервые синтезированы плазмонные наноструктуры в результате диффузии Cu в пленку As₂Se₃ при формировании пленочной структуры Cu/As₂Se₃ последовательным напылением в вакууме Cu и As₂Se₃. Методом спектроскопической эллипсометрии получены спектры коэффициентов экстинкции и показателя преломления, а также действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости синтезированных структур в диапазоне длин волн 240–2500 нм, свидетельствующие о наличии локализованных поверхностных плазмонных резонансов. Показано, что изменением толщины пленки меди и термическим отжигом можно управлять частотным положением плазмонных резонансов в диапазоне длин волн от 470 до 660 нм.

DOI: 10.31857/S0370274X24080061, EDN: QYIHTH

В настоящее время исследованию локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) уделяется повышенное внимание из-за особенностей оптических свойств металлических наночастиц [1–4]. Плазмонные резонансы золотых, серебряных и медных наночастиц, лежащие в видимой области спектра, подробно изучены экспериментально и теоретически [5]. Многочисленные работы в области плазмоники направлены на установление взаимосвязи между геометрией, морфологией и составом наночастиц и их оптическими свойствами [1, 6–8]. ЛППР находит широкое применение в различных областях, включая сенсорику, фотокатализ, фотовольтаику и биомедицину [9].

Одним из хорошо известных эффектов, базирующихся на явлении ЛППР, является гигантское комбинационное рассеяние света (*surface enhanced Raman scattering*) [10–12], позволяющее детектировать и исследовать различные классы биообъектов, в том числе низкомолекулярные субстанции [13] и вирусы [14]. При ЛППР в пленочных структурах в спектре оптического поглощения наблюдается максимум коэффициента экстинкции. Положение этого максимума зависит от таких факторов, как диэлектрическое окружение, свойства материала наночастиц, размер и форма наночастиц, а также расстояние между ними [15–17]. В исследованиях по ЛППР в

качестве материала наночастиц обычно используются благородные металлы (золото, серебро, платина и палладий) [18]. Для эффективной реализации ЛППР необходимо, чтобы наночастицы были стабильны во времени [13, 19], модуль отрицательной действительной части диэлектрической проницаемости металлического материала имел большую величину, а ее мнимая часть была малой в широком диапазоне длин волн [17]. Последним двум условиям хорошо удовлетворяет медь [18]. Кроме того, медь является универсальным материалом, обладающим превосходной электропроводностью и низкой стоимостью. Поэтому в настоящее время наночастицы меди находят широкое применение при создании различных наноструктур, обладающих свойствами ЛППР [20–23]. Однако наночастицы меди, полученные, например, методами наносферной литографии [17] или электрохимическим осаждением [24], склонны к окислению, что существенно ослабляет ЛППР [17]. В связи с этим для формирования наночастиц меди в диэлектрической матрице используются специальные методы, такие как лазерная абляция меди в жидких средах [25], одновременное распыление мишени из меди и кварца с помощью атомного пучка [26], внедрение ионов меди в стекло посредством термического ионообмена [27] и др.

Целью данной работы является синтез и исследование плазмонных наноструктур, полученных диффузией Cu в пленку As₂Se₃ при формировании пленочной структуры Cu/As₂Se₃ методом вакуумного термического напыления.

¹⁾ См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала www.jetletters.ac.ru

²⁾ e-mail: vkogai@udman.ru

Пленочная структура Cu/As₂Se₃ была выбрана исходя из следующих соображений. Во-первых, согласно [28] в системе Cu–As–Se наибольшей способностью к стеклообразованию с Cu обладают сплавы с соотношением As и Se, изменяющимся от 1:1 до 1:2.5. В такие сплавы можно ввести до 25 ат.% Cu. Стеклообразование в этой системе способствует взаимодействие всех трех компонентов в соизмеримом количестве. Образующиеся при этом трехкомпонентные структурные единицы с наибольшей вероятностью будут относиться к соединению CuAsSe₂. Тонкие пленки As₂Se₃, полученные в неравновесных условиях (высокие скорости осаждения и низкие температуры подложки), содержат высокие концентрации точечных, линейных и объемных дефектов, что способствует накоплению энергии упругих напряжений. Релаксация этой энергии приводит к диффузии Cu в пленку As₂Se₃ и протеканию твердофазной химической реакции с образованием стеклообразного тройного соединения CuAsSe₂ [29]. Во-вторых, последовательность нанесения сначала слоя Cu, а затем As₂Se₃ будет способствовать диффузионному массопереносу Cu в пленку As₂Se₃. Часть Cu, диффундируя в пленку As₂Se₃, будет вступать в твердофазную химическую реакцию с As и Se, образуя стеклообразное тройное соединение CuAsSe₂. Другая ее часть в виде мелкодисперсных наночастиц Cu будет находиться в матрице стеклообразного CuAsSe₂, что позволит защитить металлические наночастицы Cu от окисления.

В настоящей работе исследовалось влияние толщины пленки Cu и термического отжига на ЛППР, возникающий в пленочной структуре Cu/As₂Se₃.

Наноразмерные пленочные структуры Cu/As₂Se₃ формировались на стеклянной подложке размером 15 × 12 мм. Испарение исходных навесок Cu и As₂Se₃ производилось в рабочей камере при вакууме 10⁻³ Па и температуре стеклянной подложки 298 К. При формировании пленочных структур Cu/As₂Se₃ во всех исследуемых образцах толщина пленки As₂Se₃ была одинаковой и составляла 50 нм, а толщина пленки Cu – 35, 45 и 60 нм. Таким образом, были получены по два образца пленочных структур Cu(35 нм)/As₂Se₃(50 нм), Cu(45 нм)/As₂Se₃(50 нм) и Cu(60 нм)/As₂Se₃(50 нм), причем, каждая пара образцов была синтезирована одновременно в едином вакуумном цикле при одинаковых условиях. Исследования оптических свойств первой партии образцов Cu(35 нм)/As₂Se₃(50 нм), Cu(45 нм)/As₂Se₃(50 нм) и Cu(60 нм)/As₂Se₃(50 нм) проводились непосредственно после синтеза, а второй партии – после их термического отжига при $T = 408$ К в те-

чение 1 ч в атмосфере воздуха. Такая методика позволяла определить влияние термического отжига на оптические свойства полученных пленок Cu(35 нм)/As₂Se₃(50 нм), Cu(45 нм)/As₂Se₃(50 нм) и Cu(60 нм)/As₂Se₃(50 нм).

Рентгенно-фазовый анализ синтезированных пленок проводился на дифрактометре D2 PHASER (Bruker) с возбуждающим излучением CuK_α на длине волны 0.1541 нм. Оптические свойства полученных пленок изучались на спектроскопическом эллипсометре SENresearch 4.0 серии SER 850 (SENTECH Instruments GmbH) в широком диапазоне длин волн от 240 до 2500 нм. Получение спектральных зависимостей показателя преломления $n(\lambda)$ и коэффициента экстинкции $k(\lambda)$, а также действительной $\varepsilon_1(\lambda)$ и мнимой $\varepsilon_2(\lambda)$ частей диэлектрической проницаемости синтезированных пленок осуществлялось аппроксимацией эллипсометрических параметров $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ (см. дополнительные материалы, Детали работы на эллипсометре). Эти параметры, характеризующие амплитудные и фазовые изменения отраженного от пленки светового пучка при заданном угле падения света, обрабатывались с помощью программного обеспечения SPECTRARAY. При этом было получено очень хорошее совпадение аппроксимирующих функций с экспериментальными данными со среднеквадратичной ошибкой менее 0.2 (см. дополнительные материалы, рис. S1).

На рисунке 1 представлены дифрактограммы полученных пленочных структур Cu(35 нм)/As₂Se₃(50 нм), Cu(45 нм)/As₂Se₃(50 нм) и Cu(60 нм)/As₂Se₃(50 нм) до их термического отжига. На дифрактограмме образца Cu(35 нм)/As₂Se₃(50 нм) отражений от кристаллических фаз не наблюдается. Это свидетельствует о том, что Cu, диффундируя в пленку As₂Se₃, вступает в химическую твердофазную реакцию с As и Se с образованием стеклообразной фазы CuAsSe₂ либо находится в стеклообразной матрице стекла CuAsSe₂ в виде мелкодисперсных наночастиц Cu. С увеличением толщины пленки Cu на дифрактограммах образцов Cu(45 нм)/As₂Se₃(50 нм) и Cu(60 нм)/As₂Se₃(50 нм) наблюдаются низкоинтенсивные дифракционные пики от кубической фазы Cu при угле $2\theta = 43.4^\circ$ (PDF 03-065-9743) (рис. 1). По-видимому, не вся Cu диффундирует в пленку As₂Se₃, а незначительная часть ее в виде тонкой пленки остается на поверхности стеклянной подложки. Средние размеры кристаллитов Cu, рассчитанные с помощью программы DIFFRAC. EVA составляли 14 нм.

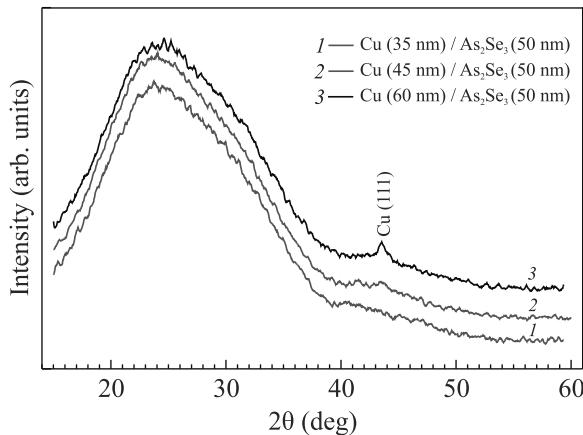


Рис. 1. (Цветной онлайн) Дифрактограммы исходных пленочных структур Cu(35 нм)/As₂Se₃(50 нм), Cu(45 нм)/As₂Se₃(50 нм), Cu(60 нм)/As₂Se₃(50 нм), содержащих пленку Cu различной толщины

На рисунке 2 представлены спектральные зависимости коэффициента экстинкции $k(\lambda)$ и показателя преломления $n(\lambda)$ однослойной пленки As₂Se₃, полученной при температуре стеклянной подложки $T = 298$ K. Толщина пленки As₂Se₃ составляла 50 нм

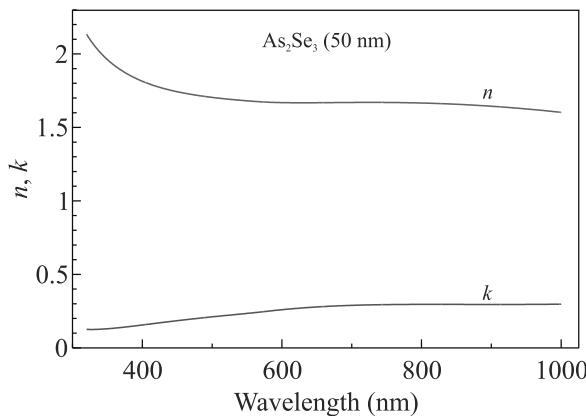


Рис. 2. (Цветной онлайн) Спектральные зависимости коэффициента экстинкции $k(\lambda)$ и показателя преломления $n(\lambda)$ однослойной пленки As₂Se₃ толщиной 50 нм, полученной при температуре стеклянной подложки $T = 298$ K

Из рисунка 2 видно, что в диапазоне длин волн от 320 до 660 нм коэффициент экстинкции k увеличивается с 0.13 до 0.30, а затем выходит на плато. Максимума коэффициента экстинкции k , характерного для эффекта ЛППР, на спектральной зависимости $k(\lambda)$ не наблюдается. В диапазоне длин волн 320–1000 нм значения показателя преломления уменьшаются с 2.14 до 1.60.

На рисунке 3 представлены спектры коэффициентов экстинкции $k(\lambda)$ и показателя преломления $n(\lambda)$ исследуемых пленочных структур Cu(35 нм)/As₂Se₃(50 нм), Cu(45 нм)/As₂Se₃(50 нм) и Cu(60 нм)/As₂Se₃(50 нм) до и после их термического отжига. Представленные спектры $k(\lambda)$ характеризуются ярко выраженным резонансным пиком в видимой области. Полученные результаты с учетом отрицательной действительной части диэлектрической проницаемости (рис. 4) могут быть объяснены возбуждением ЛППР в наночастицах Cu малых размеров. Они могут возникать в результате диффузии Cu в пленку As₂Se₃ при релаксации энергии упругих напряжений в пленке As₂Se₃ [29].

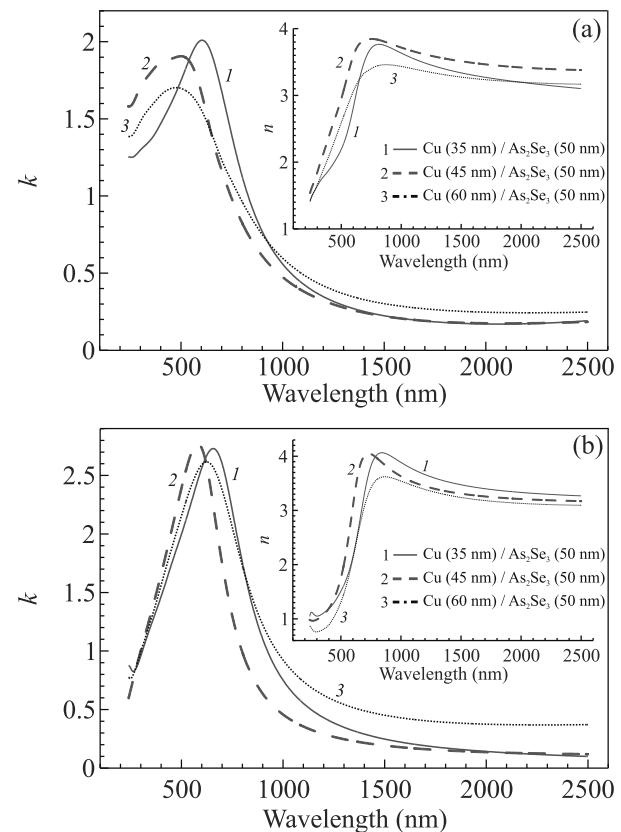


Рис. 3. (Цветной онлайн) Спектры коэффициента экстинкции $k(\lambda)$ и показателя преломления $n(\lambda)$ исходных (a) и отожженных (b) пленочных структур Cu(35 нм)/As₂Se₃(50 нм), Cu(45 нм)/As₂Se₃(50 нм), Cu(60 нм)/As₂Se₃(50 нм)

В диапазоне длин волн 240–870 нм в исходных пленочных структурах значения показателя преломления n возрастают, достигая своего максимума для образца Cu(35 нм)/As₂Se₃(50 нм) с 1.41 до 3.77, для Cu(45 нм)/As₂Se₃(50 нм) с 1.54 до 3.85 и для Cu(60 нм)/As₂Se₃(50 нм) с 1.42 до 3.46. Затем вплоть до 2500 нм значения n монотонно убывают

(рис. 3а, вставка). Отжиг синтезированных пленок приводит к значительному увеличению амплитуды плазмонного пика в образце Cu(35 нм)/As₂Se₃(50 нм) с 1.99 до 2.73, в Cu(45 нм)/As₂Se₃(50 нм) с 1.91 до 2.77 и в Cu(60 нм)/As₂Se₃(50 нм) с 1.70 до 2.62, а также к сдвигу максимума коэффициента экстинкции k в длинноволновую область спектра в образце Cu(35 нм)/As₂Se₃(50 нм) с 606 до 656 нм, в Cu(45 нм)/As₂Se₃(50 нм) с 501 до 580 нм и в Cu(60 нм)/As₂Se₃(50 нм) с 471 до 624 нм (рис. 3б). Такой сдвиг может быть обусловлен укрупнением наночастиц [16, 17, 24, 30, 31], отклонением наночастиц от формы шара [32] и увеличением показателя преломления диэлектрической среды [33]. Укрупнение наночастиц меди может происходить в результате их коалесценции в процессе термического отжига. При отжиге исходной пленки находящиеся в ней мелкодисперсные частицы меди (благодаря высокой диффузионной подвижности атомов меди и пониженной точки плавления) сливаются друг с другом. В результате этого происходит их укрупнение. Увеличение показателя преломления после отжига пленок хорошо видно на рис. 3б, вставка. Все это приводит к сдвигу плазмонного резонанса в красную область, что на качественном уровне согласуется с формулами, приведенными в [10, 34].

На рисунке 4 представлены спектры действительной $\varepsilon_1(\lambda)$ и мнимой $\varepsilon_2(\lambda)$ частей диэлектрической проницаемости исходных и отожженных пленочных структур. Видно, что для всех пленок (кроме образца Cu(35 нм)/As₂Se₃(50 нм) до термического отжига), в спектрах $\varepsilon_1(\lambda)$ имеются участки с отрицательными значениями ε_1 . Однако в образце Cu(35 нм)/As₂Se₃(50 нм) до термического отжига значение ε_1 во всем исследуемом спектральном диапазоне от 240 до 2500 нм принимает положительные значения. Это можно объяснить тем, что при малой концентрации меди степень заполнения диэлектрической матрицы CuAsSe₂ мелкими наночастицами меди незначительна, так как основная часть меди вступает в твердофазную химическую реакцию с As и Se, образуя стеклообразное тройное соединение CuAsSe₂. Однако с увеличением толщины пленки меди в образцах Cu(45 нм)/As₂Se₃(50 нм) и Cu(60 нм)/As₂Se₃(50 нм) степень заполнения диэлектрической матрицы CuAsSe₂ наночастицами меди возрастает, что приводит к отрицательным значениям ε_1 в диапазоне длин волн от 240 до 620 нм (рис. 4а). В диапазоне длин волн от 240 до 650 нм после отжига исходных пленок величина ε_1 во всех образцах принимает отрицательные значения (рис. 4б). Это обусловлено тем, что при отжиге пленок в ней

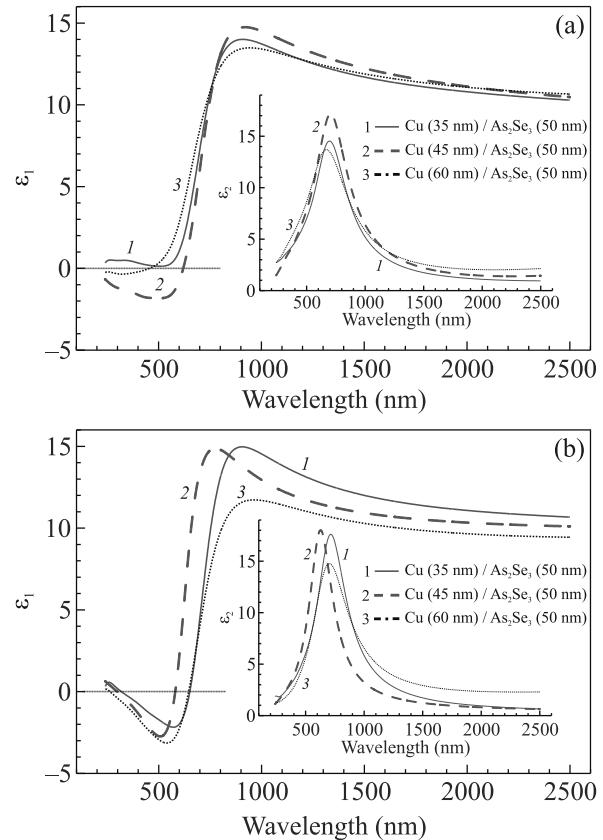


Рис. 4. (Цветной онлайн) Спектры действительной $\varepsilon_1(\lambda)$ и мнимой $\varepsilon_2(\lambda)$ частей диэлектрической проницаемости исходных (а) и отожженных (б) пленочных структур Cu(35 нм)/As₂Se₃(50 нм), Cu(45 нм)/As₂Se₃(50 нм), Cu(60 нм)/As₂Se₃(50 нм)

происходит укрупнение наночастиц меди и увеличение площади пустот. Подобные процессы наблюдались другими авторами при изучении оптических свойств несплошных пленок [35, 36]. Для более полного понимания степени заполнения диэлектрической матрицы CuAsSe₂ наночастицами меди необходимо провести моделирование полученных спектров ε_1 и ε_2 по формулам смешения Гарнетта и Бруггемана [37, 38], описывающих эффективную диэлектрическую константу ε_{eff} , что является предметом дальнейших исследований.

Спектральные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости $\varepsilon_2(\lambda)$, как в исходных, так и отожженных пленочных структурах в диапазоне длин волн от 240 до 715 нм имеют максимумы. Причем наибольшее значение $\varepsilon_2 = 18.02$ достигается в отожженном образце Cu(45 нм)/As₂Se₃(50 нм) (рис. 4б, вставка).

Таким образом, в работе впервые синтезированы плазмонныеnanoструктуры в результате диффузии

Cu в пленку As₂Se₃ при формировании пленочных структур Cu/As₂Se₃. Показано, что в исходной пленке, полученной при комнатной температуре, с увеличением толщины пленки Cu происходит уменьшение амплитуды и уширение резонансной линии коэффициента экстинкции k и ее сдвиг в коротковолновую область спектра. Отжиг синтезированных пленок при температуре 408 К в течение 1 ч в атмосфере воздуха приводит к значительному увеличению амплитуды резонансной линии коэффициента экстинкции k и ее сдвигу в длинноволновую область спектра. Действительная часть диэлектрической проницаемости ϵ_1 в диапазоне длин волн от 240 до 650 нм принимает отрицательные значения, что характерно для плазмонных материалов.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке фотовольтаических элементов различного назначения.

Авторы благодарны Т. Н. Могилевой за техническую помощь, оказанную при выполнении работы.

Финансирование работы. Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Удмуртского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук. никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (# гос. регистрации 1021032422167-7-1.3.2.).

Эксперименты выполнены с использованием оборудования центра коллективного пользования “Центра физических и физико-химических методов анализа и изучения свойств и поверхностных характеристикnanoструктур, материалов и изделий” Удмуртского Федерального Исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer, N.Y. (2007).
2. J. J. Mock, D. R. Smith, and S. Schultz, *Nano Lett.* **3**, 485 (2003).
3. S. Raza, W. Yan, N. Stenger, M. Wubs, and N. A. Mortensen, *Opt. Express* **21**, 203 (2013).
4. V. Amendola, O. M. Bakr, and S. Francesco, *Plasmonics* **5**, 85 (2010).
5. В. В. Климов, *Наноплазмоника*, Физматлит, М. (2009).
6. M. I. Stockman, M. F. Kling, U. Kleineberg, and F. Krausz, *Nat. Photonics* **1**, 539 (2007).
7. D. J. Bergman and M. I. Stockman, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 027402 (2003).
8. M. R. Beversluis, A. Bouhelier, and L. Novotny, *Phys. Rev.* **68**, 115433 (2003).
9. S. F. Bartolucci, A. C. Leff, and J. A. Maurer, *Nanoscale Adv.* **6**, 2499 (2024).
10. В. И. Емельянов, Н. И. Коротеев, *УФН* **135**, 345 (1981).
11. И. Р. Нибиев, Р. Г. Ефремов, Г. Д. Чуманов, *УФН* **154**, 459 (1988).
12. R. Pilot, C. Durante, L. Orian, M. Bhamidipati, and L. Fabris, *Biosensors* **9**, 57 (2019).
13. I. Boginskaya, A. Gainutdinova, A. Gusev, K. Mailyan, A. Mkhailitsyn, M. Sedova, A. Vdovichenko, A. Glushchenkov, A. Dorofeenko, and I. Ryzhikov, *Coatings* **11**, 1171 (2021).
14. N. N. Durmanov, R. R. Guliev, A. V. Eremenko et al. (Collaboration), *Sensors Actuators B Chem.* **257**, 37 (2018).
15. M. Li, S. K. Cushing, and N. Wu, *Analyst* **140**, 386 (2015).
16. M. D. Susman, Y. Feldman, T. A. Bendikov, A. Vaskevich, and I. Rubinstein, *Nanoscale* **9**, 12573 (2017).
17. G. H. Chan, J. Zhao, E. M. Hicks, G. C. Schatz, and R. P. V. Duyne, *Nano Lett.* **7**, 1947 (2007).
18. L. Wang, M. H. Kafshgari, and M. Meunier, *Adv. Funct. Mater.* **30**, 2005400 (2020).
19. А. К. Сарычев, А. В. Иванов, К. Н. Афанасьев, И. В. Быков, И. А. Богинская, И. Н. Курочкин, А. Н. Лагарьков, А. М. Мерзликин, В. В. Михеев, Д. В. Негров, И. А. Рыжиков, М. В. Седова, *Квантовая электроника* **48**, 1147 (2018).
20. J. Huang, X. Wang, X. L. Phuah, P. Lu, Z. Qi, and H. Wang, *Mater. Today Nano* **8**, 100052 (2019).
21. A. R. Indhu, C. Dharanya, and G. Dharmalingam, *Plasmonics* **19**, 1303 (2024).
22. A. E. Fateev, V. S. Antropova, V. Y. Kogai, R. G. Zonov, T. N. Mogileva, and G. M. Mikheev, *Opt. Mater. (Amst.)* **151**, 115361 (2024).
23. Y.-M. Zhao, X.-G. Hu, C. Chen, Z.-H. Wang, A.-P. Wu, H.-W. Zhang, P.-X. Hou, C. Liu, and H.-M. Cheng, *Nano Res.* **17**, 5930 (2024).
24. C. Wei and Q. Liu, *CrystEngComm* **19**, 3254 (2017).
25. P. Liu, H. Wang, X. Li, M. Rui, and H. Zeng, *RSC Adv.* **5**, 79738 (2015).
26. S. Mohapatra, Y. K. Mishra, and A. M. Warrier, *Plasmonics* **7**, 25 (2012).
27. B. Karthikeyan, M. Anija, C. S. S. Sandeep, T. M. M. Nadeer, and R. Philip, *Opt. Commun.* **281**, 2933 (2008).

28. З. У. Борисова, *Халкогенидные полупроводниковые стекла*, Л. университет, Л. (1983).
29. В. Я. Когай, Письма в ЖТФ **44**, 3 (2018).
30. T. Lunskens, P. Heister, M. Thamer, C. A. Walenta, A. Kartouzian, and U. Heiz, Phys. Chem. Chem. Physics, **17**, 17541 (2015).
31. N. Nilius, N. Ernst, and H. Freund, Phys. Rev. Lett. **84**, 3994 (2000).
32. C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen, and J. Feldmann, Phys. Rev. Lett. **88**, 077402 (2002).
33. M. Piliarik, P. Kvasnicka, N. Galler, and J. R. Krenn, Opt. Express **19**, 9213 (2011).
34. M. Moskovits, J. Chern. Phys. **69**, 4159 (1978).
35. D. I. Yakubovsky, Y. V. Stebunov, R. V. Kirtaev, G. A. Ermolaev, M. S. Mironov, S. M. Novikov, A. V. Arsenin, and V. S. Volkov, Adv. Mater. Interfaces **6**, 1900196 (2019).
36. D. I. Yakubovsky, Y. V. Stebunov, R. V. Kirtaev, K. V. Voronin, A. A. Voronov, A. V. Arsenin, and V. S. Volkov, Nanomaterials **8**, 1058 (2018).
37. Л. А. Головень, В. Ю. Тимошенко, П. К. Кацкаров, УФН **177**, 619 (2007).
38. K. N. Afanasev, I. A. Boginskaya, A. V. Dorofeenko, A. V. Gysev, K. A. Mailyan, A. V. Pebalk, V. N. Chvalyn, S. A. Ozerin, M. V. Sedova, I. A. Rodionov, V. V. Pogosov, and I. A. Ryzhikov, IEEE Trans. Nanotechnol. **16**, 274 (2017).