

ТОПОЛОГІЯ ДОПЕРКОЛЯЦІЙНИХ ПЛІВОК ПЛАЗМОННИХ МЕТАЛІВ СРІБЛА ТА ЗОЛОТА

I. М. Болеста, А. П. Васьків, С. Р. Вельгош, О. О. Кушнір, Я. А. Шмигельський
*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Ген. М. Тарнавського, 107, Львів, 79017, Україна
e-mail: alex.kuschnir@gmail.com*

(Отримано 24 березня 2019 р.; в остаточному вигляді — 25 липня 2019 р.)

Методом атомно-силової мікроскопії досліджено топологію доперколяційних плівок срібла та золота, які формуються на початкових стадіях напилення й розглядаються як метал-діелектричні нанокомпозити з фрактальною структурою. Визначено шорсткість та кореляційну довжину поверхні таких композитів шляхом апроксимацією перерізів двовимірних автокореляційних функцій гауссовим розподілом та їхню залежність від масової товщини плівок. Запропоновано алгоритми для оцінки форми та розмірів металічних наночастинок. Визначено гаусдорфівську та кореляційну фрактальні розмірності досліджуваних нанокомпозитів та їхню залежність від масової товщини.

Ключові слова: атомно-силова мікроскопія, доперколяційні плівки срібла та золота, шорсткість поверхні, кореляційна довжина, фрактальна розмірність, металічні наночастинок.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.23.4601>

PACS number(s): 68.37.Ps, 61.46.+w, 05.45.Df

I. ВСТУП

Останніми роками суттєво зросла зацікавленість дослідженнями композитів, до складу яких входять металеві наночастинок (НЧ). Це пов'язано передусім з існуванням поверхневого плазмонного резонансу в НЧ, що перебуває в зовнішньому електричному полі [1]. Залежно від характеру структури, яку формують НЧ (фрактальна, періодична), у композитах з'являються унікальні властивості, корисні для практичного використання. Зокрема, матеріали з НЧ золота та срібла використовують у сонячній енергетиці [2, 3] як біологічні сенсори [4], для поліпшення властивостей наявних та створення нових матеріалів у медицині [5] — для реалізації оптичної літографії з нанорозмірним розділенням [6] тощо.

Ультратонкі, доперколяційні плівки металів відносять до класу наноструктурованих матеріалів, які містять провідну (металеві НЧ) та діелектричну (порожнини) фази. Вони формуються на початкових стадіях напилення металу на діелектричні підкладки, коли утворюються ізольовані НЧ, і розглядаються як метал-діелектричні нанокомпозити з фрактальною структурою [7, 8]. Залежність топології та структурних параметрів доперколяційних плівок від технології їх отримання робить ці об'єкти перспективними для вивчення ефектів взаємодії електромагнітного випромінювання з колективним коливанням вільних електронів металічних НЧ.

II. ДОСЛІДЖУВАНІ МАТЕРІАЛИ

У роботі методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) досліджено топологію доперколяційних плівок срібла та золота.

Ультратонкі плівки металів отримували методом термічного випаровування металу у вакуумі $\sim 10^{-6}$ торр зі швидкістю 0.010...0.016 нм/с. Підкладки слугували скляні пластини за $T = 290$ К. Масову товщину d_m плівок контролювали під час напилення за допомогою кварцового резонатора [9].

Для дослідження були напилені плівки з масовими товщинами в діапазоні 1.0...10.0 нм (для Ag) та 1.0...5.0 нм (для Au), які є меншими від товщин d_m , за яких спостерігається перколяційний перехід: (18...20) нм для Ag [10, 11] та (5...6) нм для Au [11].

Топологію поверхні тонких та надтонких металічних плівок досліджували на атомно-силовому мікроскопі Solver P47 PRO (НТ-МДТ, Росія) в контактному режимі та режимі періодичного контакту з частотою стрічкової розгортки 0.5–2.0 Гц.

III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 а, б наведено тривимірні зображення топології поверхні доперколяційних плівок срібла та золота. Їх порівняння з топологією підкладки показує, що на початкових стадіях напилення формується ансамбль окремих НЧ металу, форма та розміри яких залежать передусім від природи металу.

Математично топологію поверхні таких композитів можна описати двовимірною функцією $Z(x, y)$, яку отримуємо в цифровому вигляді під час АСМ-досліджень (рис. 1а,б). Установлено, що розподіл величини відхилення елементів топології Z описується функцією Гаусса.



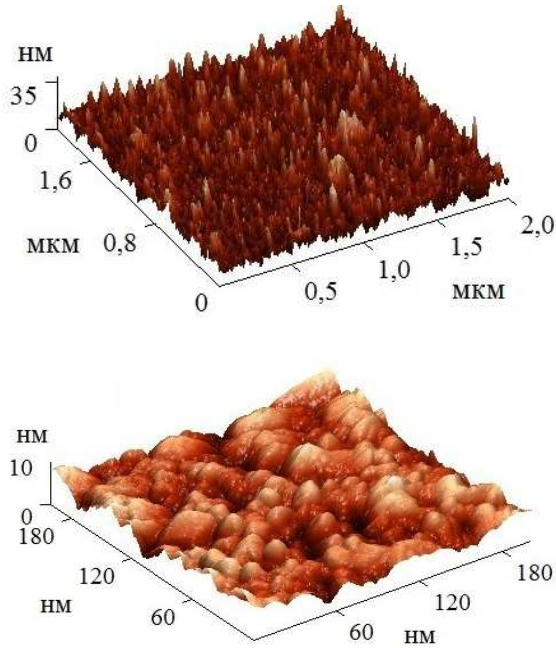


Рис. 1. Тривимірні АСМ-зображення поверхонь плівки срібла з масовою товщиною $d_m = 3.6$ нм (а) та золота з $d_m = 3.0$ нм (б), нанесені на скляні підкладки.

Важливою характеристикою статистичних властивостей поверхні є двовимірна автокореляційна функція, яка для стаціонарних поверхонь визначається співвідношенням [12]:

$$C(x, y) = \frac{1}{S} \int_S z(x', y') z(x' + x, y' + y) dx' dy', \quad (1)$$

де $z(x, y)$ – функція розподілу топології за висотою, S – площа поверхні. Чисельно кореляційну функцію можна розрахувати за формулою [12]:

$$C(x, y) = F^{-1} \left[F^{-1} [z(x, y)] F [z(x, y)] \right], \quad (2)$$

де F і F^{-1} описують пряме й обернене дискретне Фур'є-перетворення відповідно.

Для гауссового розподілу, яким є топологія поверхні плівки, кореляційну функцію запишемо у вигляді [12]:

$$C(x, y) = \delta^2 e^{-\frac{x^2 + y^2}{\sigma^2}}, \quad (3)$$

де параметри δ та σ характеризують шорсткість та кореляційну довжину поверхні відповідно.

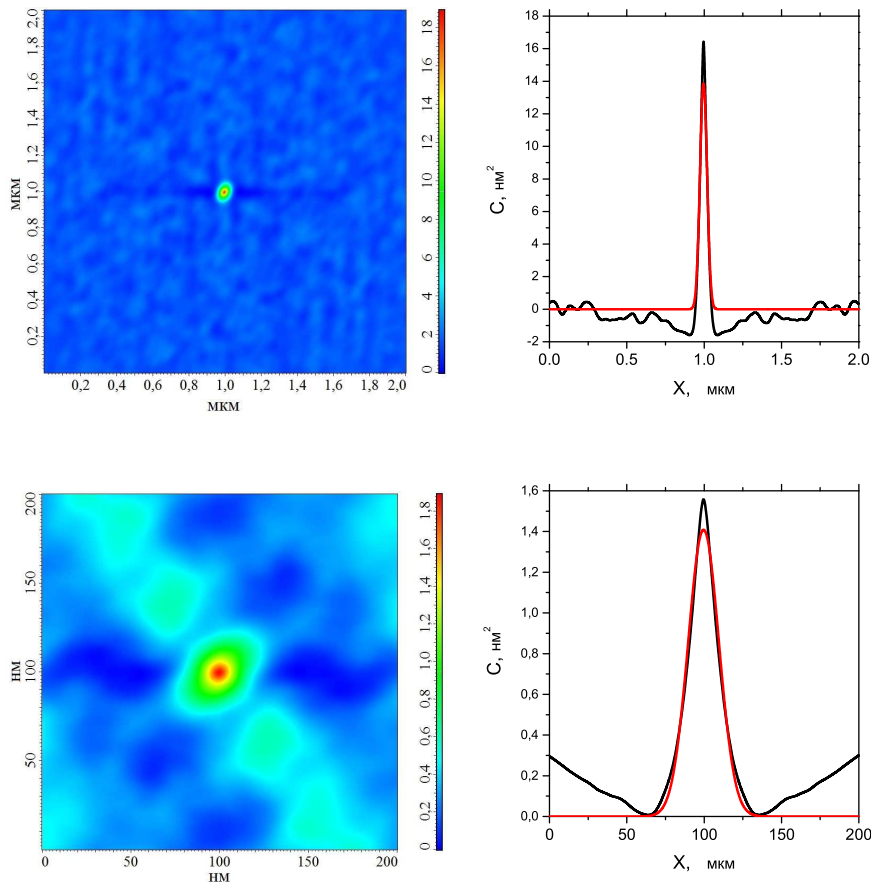


Рис. 2. Яскравісні зображення двовимірної автокореляції поверхонь плівок срібла з масовою товщиною $d_m = 3, 6$ нм (а) та золота з $d_m = 3, 0$ нм (б) й вертикальні перетини по напрямку x з покриттям функцією Гауса.

На рис. 2 показані автокореляційні функції топології поверхонь, зображених на рис. 1, та їх перетини площиною $x = 0$ (суцільні криві). Із апроксимації (пунктирні криві) перегинів функцією Гауса (рівняння 3) отримані значення шорсткості поверхні. На рис. 3 наведено визначені таким способом залежності від масової товщини плівок.

Отримані шорсткості поверхні δ фактично є тими ж значеннями, які обраховують за формулою середньоквадратичного відхилення, відомі як RMS (root mean square) шорсткість [13]:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(Z_i - Z_c)^2}{N}}, \quad (4)$$

де Z_i — висота точки, Z_c — середня висота по поверхні, N — кількість точок. Вони однакові з точністю до апроксимації. Проте саме використання для обчислення апроксимації автокореляційної функції кривою Гауса дозволяє уникнути багатьох спотворень інформації про поверхню, які вносяться методом атомно-силової мікроскопії.

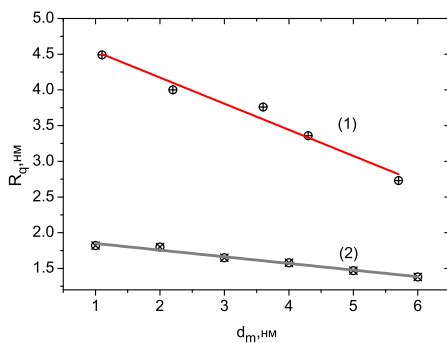


Рис. 3. Залежність шорсткості поверхні від масової товщини d_m плівок срібла (крива 1) та золота (крива 2), нанесених на скляні підкладки.

Із рис. 3 видно, що зі зростанням масової товщини шорсткість поверхні спадає, що є наслідком сумарної дії двох факторів. Перший з них пов'язаний з тим, що зі збільшенням часу наплення t спостерігається збільшення розмірів металічних кластерів та їх кількості, яка, своєю чергою, зумовлює зменшення відстані між ними.

Інший чинник зменшення шорсткості зі зростанням d_m пов'язаний зі скінченням розміром сканувального елемента АСМ (рис. 4): залежно від відстані між НЧ при заданому розмірі сканувального елемента відстані h та h_1 , які визначають шорсткість, різні.

Різна швидкість зміни шорсткості зі збільшенням масової товщини для плівок Ag і Au (рис. 3) пов'язана з тим, що для СТМ зображень плівок золота розмір зонда є малим порівняно з розмірами кластерів металу, а отже його внесок у зменшення шорсткості менш суттєвий. Тому спад шорсткості для плівок золота (рис. 3, крива 2) повільніший.

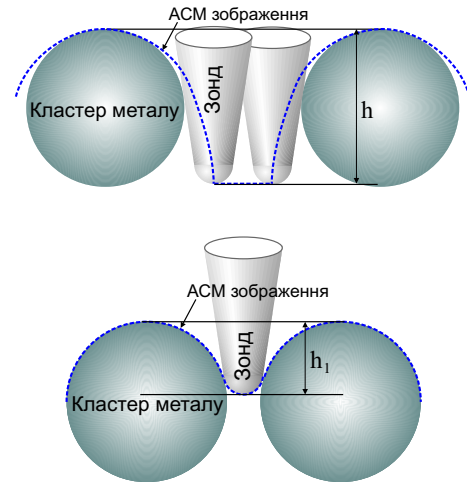


Рис. 4. Схема побудови АСМ-зображення для двох сфер, що перебувають на відстані більшій (а) та меншій (б) за розмір зонда.

Характер залежності шорсткості та кореляційної довжини для плівок срібла та золота однаковий: зі збільшенням масової товщини зростає кореляційна довжина σ і спадає шорсткість δ . Проте значення цих параметрів для Au менші за значення для Ag у 2...2.5 раза для обох параметрів. Така різниця може бути наслідком меншого розміру частинок золота, з яких складається плівка.

IV. ФОРМА ТА РОЗМІРИ МЕТАЛЕВИХ НЧ

Іншими важливими параметрами топології доперколяційних плівок є розміри та форма елементів структури. Для визначення ділянок зображення, які відповідають таким елементам — наночастинкам металу, автори використали метод вододілу [14]. Одним із таких параметрів є еквівалентний діаметр d_{eq} , який визначається як діаметр, який би мала частинка, якби її площа була такою, як ми і визначили. Тобто, якщо S — площа наночастинки, визначена з АСМ-зображення, то $d_{eq} = \sqrt{\frac{4S}{\pi}}$.

На рис. 5, а показані залежності середнього еквівалентного діаметра d_{eq} складників плівки від часу наплення t зі швидкістю 0.016 нм/с за кімнатної температури та від температури підкладки. Зростання d_{eq} з підвищенням t є майже лінійним на перших стадіях наплення.

На рис. 5, б показана залежність розміру наночастинок срібла від температури підкладки під час наплення для плівки масовою товщиною $d_m = 6$ нм. Як бачимо, розмір структур лінійно зростає з підвищенням температури підкладки. Така залежність пояснюється тим, що на підкладці з високою температурою T частинки металу мають достатню теплову енергію kT для руху по поверхні та коагуляції в більші кластери.

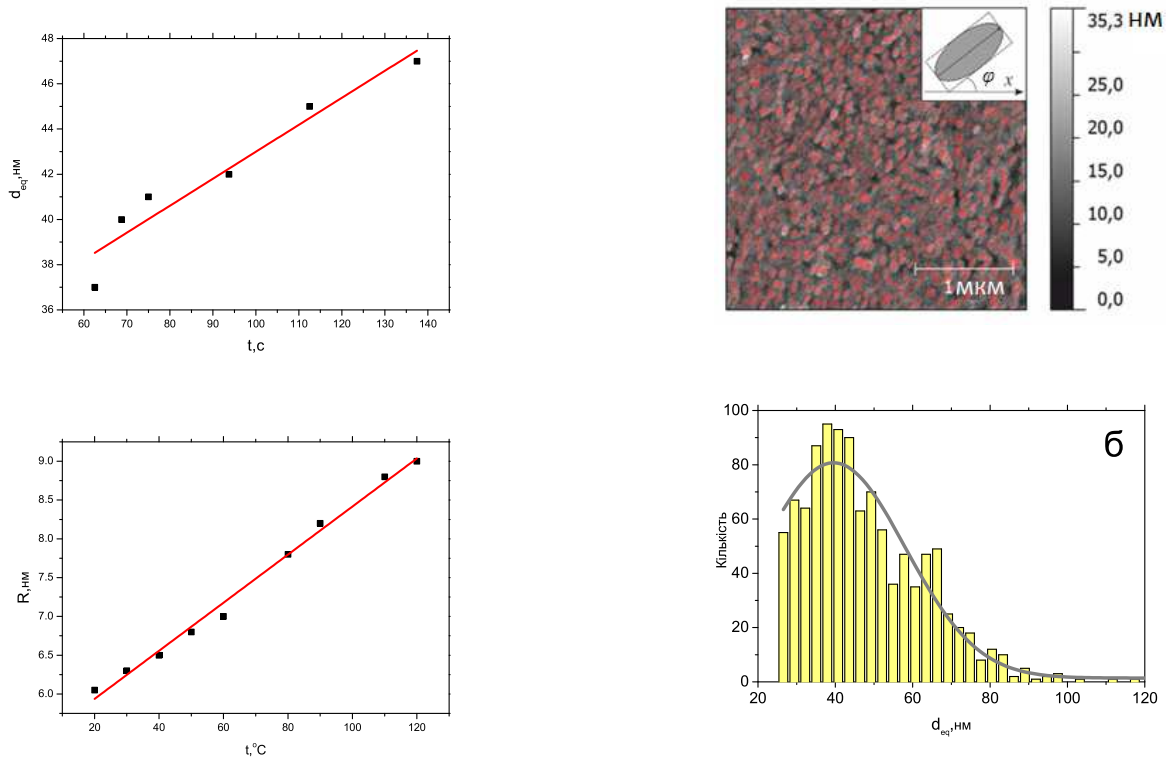


Рис. 5. Залежність середнього еквівалентного діаметра d_{eq} частинок від часу напilenня t для срібних плівок на поверхні скла за температури $T = 293$ К (а) та залежність еквівалентного діаметра d_{eq} від температури підкладки для плівки з товщиною 6 нм (б).

Статистичний аналіз АСМ-зображень показує, що форму НЧ металу наближено можна описати еліпсоїдами. Кількісні параметри визначали, описуючи навколо кожної ділянки, що відповідає на зображенні частинці металу, прямокутник мінімальної площі. Тоді довжина частинки $a = L$ відповідатиме довжині прямокутника, а $b = l$ — ширині цього прямокутника (вставка на рис. 6, а). Третя вісь c буде рівною максимальній висоті осі h ділянки, що обмежує частинку. Усереднені результати розмірів осей частинок, отримані із сукупності зображень для плівок з різною масовою товщиною, показані в таблиці.

d_m , нм	a , нм	b , нм	c , нм
1,0	43	31	16
1,1	48	34	17
1,2	49	34	16
1,5	50	35	18
1,8	56	36	18

Таблиця. Усереднені параметри трьох осей частинок для плівок Ag різної масової товщини на скляних підкладках.

Такий підхід дозволяє отримати статистику не лише за розмірами частинок (рис. 6, а), але й за орієнтацією (рис. 6, в), яка для частинок збігається з орієнтацією довшої сторони прямокутника.

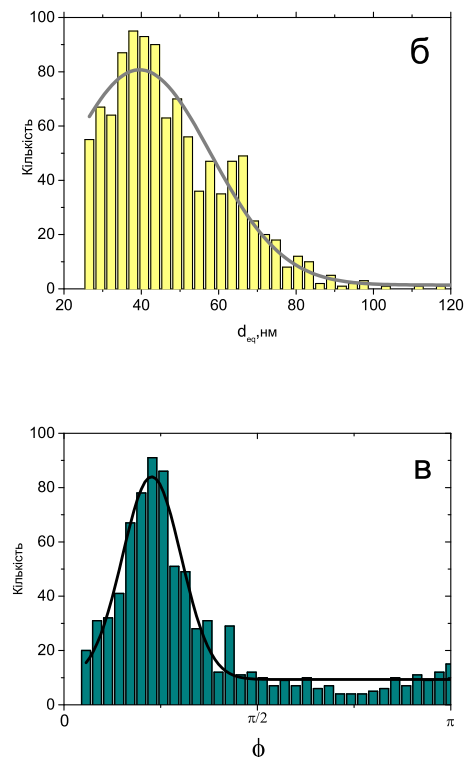


Рис. 6. Приклад АСМ-зображення поверхні плівки срібла $d_m = 1,1$ нм з виділеними частинками методом вододілу (а) та розподіли частинок за еквівалентним діаметром (б) та напрямком довшої сторони частинки (в) щодо напрямку x .

Значення осей a та b є більшим за c , тому можна вважати, що частинки срібла, з яких складаються досліджувані плівки, мають форму сплюснутих тривісних еліпсоїдів (“таблетки”, яка лежить на поверхні скла). Проте і в площині xy є відмінність між осями a і b . Цей висновок якісно підтверджується анізотропним характером перетину кореляційної функції для поверхонь плівок (рис. 2).

В. ФРАКТАЛЬНА РОЗМІРНІСТЬ

Визначення фрактальної розмірності досліджуваних об’єктів проводилось для двовимірного та тривимірного представлення структури композита. Для

двовимірного випадку розрізняють фрактальну розмірність металеві фази D_p , та фрактальну розмірність межі між металом та діелектриком D_g . Ці фрактальні розмірності визначають методом підрахунку комірок [15], а визначену таким способом розмірність називають розмірністю Гаусдорфа.

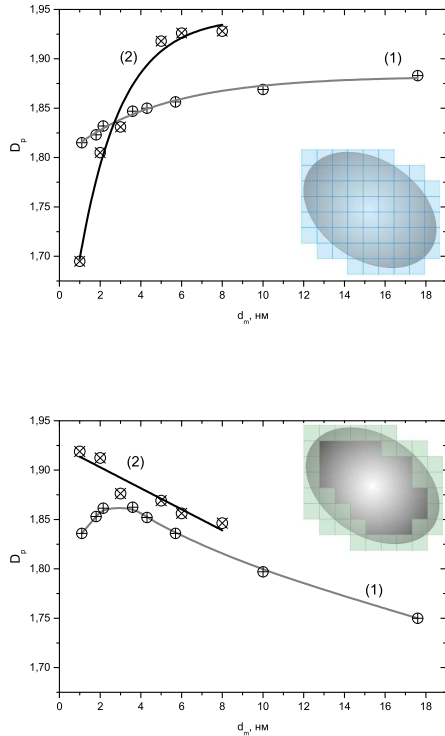


Рис. 7. Залежність фрактальної розмірності металічної фази (а) та двовимірної межі метал-діелектрик (б) від масової товщини для плівок срібла (криві 1) та золота (криві 2).

Для двовимірного випадку спершу визначають положення та межі металевих наночастинок на зображенні. У випадку D_p комірками покривається частинка повністю, тобто всі точки зображення, які відповідають металевій фазі (рис. 7, а). Під час визначення фрактальної розмірності межі D_g підраховують тільки комірки, через які проходить межа ділянки, що відповідає частинці (рис. 7, б).

Установлено, що зі збільшенням масової товщини плівок срібла та золота фрактальна розмірність D_p ділянок, що займають частинки металу, зростає. Це пояснюється тим, що зі збільшенням масової товщини збільшується кількість металу, тобто зростає заповненість поверхні металічною фазою.

Фрактальна розмірність межі між металом та діелектриком у площині сканування D_g для плівок срібла має виражений максимум у ділянці масових товщин $d_m \sim 3$ нм. Така залежність D_g пояснюється тим, що зі збільшенням концентрації металу на початкових стадіях наплення довжина межі збільшується, а за сумірних площ на поверхні металу та діелектрика (заповненість поверхні металом $p \approx 0,5$) настає

максимум довжини межі, а з подальшим зростанням масової товщини — довжина межі зменшується.

На графіку залежності фрактальної розмірності D_g для плівок золота (рис. 7, б) немає чіткого максимуму, та вона спадає зі збільшенням масової товщини. Можна зробити висновок, що концентрація металу в досліджуваних плівках є більшою за критичну з максимальною довжиною межі.

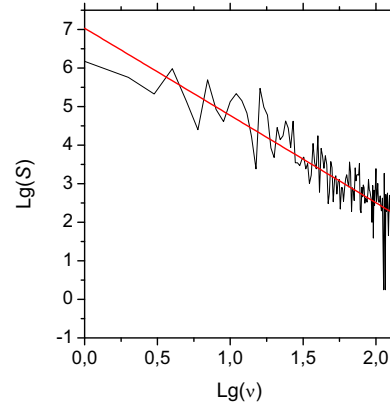


Рис. 8. Залежність спектральної потужності від просторових частот у подвійних логарифмічних масштабах.

У тривимірному випадку фрактальна розмірність Гаусдорфа D_H визначається методом підрахунку тривимірних комірок, якими покривається топологія поверхні, що розглядається як функція $z(x, y)$. Аналізували також кореляційну фрактальну розмірність D_c , яка визначається зі спектра потужності [16]. Спектр потужності своєю чергою пов'язаний з автокореляційною функцією співвідношенням Фур'є (теорема Вінера–Хінчина [17]), який для фрактальних поверхонь описується степеневією залежністю від просторових частот [18, 19]:

$$S(v_x) = \frac{K_\alpha}{v_x^\alpha}, \quad (5)$$

де спектральна сила K_α та спектральний індекс α є фрактальними параметрами, що характеризують шорсткість поверхні в ділянці просторових частот. Зі співвідношення (4) випливає, що величина α визначається з тангенса кута нахилу за представлення спектра потужності в подвійних логарифмічних масштабах.

Методом Блекмана–Тьюкі [20] ми розраховали одновимірний спектр потужності як функцію просторових частот, що в подвійних логарифмічних масштабах зображений на рис. 8. Його апроксимація лінійною залежністю (суцільна крива) дозволяє визначити спектральний індекс α , який для цього випадку становить 2.52. Спектральний індекс α пов'язаний з фрактальною корозмірністю H співвідношенням $\alpha = 2H + 1$ [18].

Значення кореляційної фрактальної розмірності пов'язані з фрактальною корозмірністю таким виразом [21]: $D_c = 3 - H$.

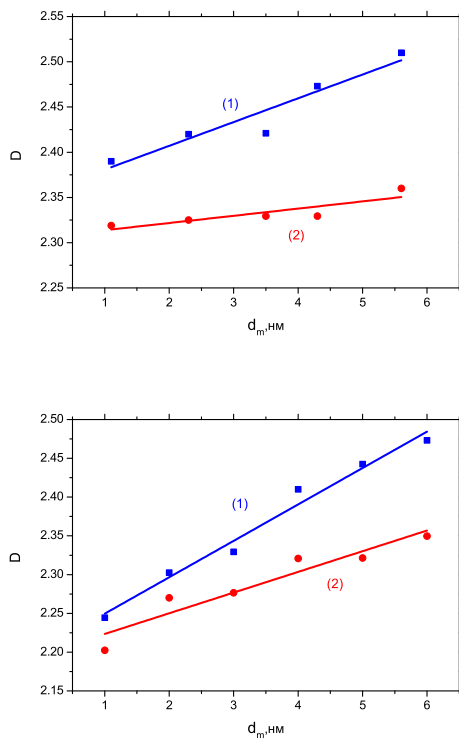


Рис. 9. Залежність гаусдорфівської (криві 1) та кореляційної (криві 2) фрактальних розмірностей тривимірної топології поверхні від масової товщини плівок срібла (а) та золота (б).

На рис. 9 показані залежності від масової товщини для плівок срібла (рис. 9, а) та золота (рис. 9, б) гаусдорфівської фрактальної розмірності D_H , отримані

методом підрахунку комірок (криві 1) і кореляційної фрактальної розмірності D_c (криві 2). Кожна точка на графіку відповідає усередненому значенню не менш ніж для п'яти АСМ-зображень поверхні зразка.

Як видно, в ділянці досліджуваних масових товщин $D_c < D_H$, як для Ag, так і для Au. Швидкість зміни фрактальної розмірності зі збільшенням масової товщини неоднакова і становить 0.028 і 0.008 nm^{-1} для D_H і D_c відповідно (срібло) та 0.047 і 0.027 nm^{-1} для D_H і D_c відповідно (золото).

Співвідношення $D_c < D_H$ впливає з означень відповідних розмірностей. Справді, кореляційна розмірність D_c належить до нескінченного сімейства розмірностей D_q , які визначені співвідношенням [19]:

$$D_q = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{q-1} \frac{\ln \sum_k p_k^q}{\ln r}, \quad (6)$$

де сумування проводиться по всіх комірках із розміром r , на які поділено простір, а p_k — імовірність, з якою частинки фрактальної структури заповнюють k -ту комірку. За $q = 0$ з (5) отримуємо розмірність, що визначається методом підрахунку комірок (тобто розмірність Гаусдорфа D_H), оскільки з суми $\sum_k p_k^0 = \sum_k 1$ вибираються комірки, у яких є принаймні одна точка фрактала.

Кореляційна розмірність з (5) відповідає значенню $q = 2$, так що $D_2 < D_0$, оскільки $D_q > D_{q'}$, якщо $q' \geq q$ [18, 19].

Наявність декількох неоднакових фрактальних розмірностей свідчить про те, що структура ультратонких плівок є мультифракталом.

[1] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (Springer, New York, 2007).
 [2] M. A. Green, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **17**, 183 (2009); <https://doi.org/10.1002/pip.892>.
 [3] A. M. Khudhair *et al.*, *Energy Convers. Manag.* **45**, 263 (2004); [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(03\)00131-6](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(03)00131-6).
 [4] J. L. Li *et al.*, *Cancer Lett.* **274**, 319 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.canlet.2008.09.024>.
 [5] W. Cai *et al.*, *Nanotechnol. Sci. Appl.* **1**, 17 (2008).
 [6] W. L. Barnes *et al.*, *Nature* **424**, 824 (2003).
 [7] І. Болеста *та ін.*, *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз.* **47**, 245 (2012).
 [8] А. В. Номоев *и др.*, *Журн. техн. физ.* **82**, 139 (2012).
 [9] А. с. 216961 СССР, МКИС01Ь 7/06. Способ измерения толщины тонких пленок в процессе их изготовления / Л. Б. Кацнельсон, Ш. А. Фурман (СССР). Опубл. 26.04.68, бюл. № 15.
 [10] T. W. N. Oates *et al.*, *Nanotechnology* **16**, 2606 (2005).
 [11] А. П. Шпак *та ін.*, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології* **8**, 1001 (2010).
 [12] H. Liu *et al.*, *ACS Nano* **4**, 3139 (2010); <https://doi.org/10.1021/nn100466p>.
 [13] E. P. Degarmo *et al.*, *Materials and Processes in Manufacturing (9th ed.)* (Wiley, New York, 2003).
 [14] Р. Вудс *и др.*, *Цифровая обработка изображений* (Техносфера, Москва, 2006).
 [15] B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature* (Freeman, New York, 1983).
 [16] E. L. Church, *Appl. Opt.* **27**, 1518 (1988); <https://doi.org/10.1364/AO.27.001518>.
 [17] А. О. Мінаков *та ін.*, *Статистична радіофізика* (Факт, Харків, 2003).
 [18] M. Schroeder, *Fractals, Chaos, Power Laws* (Freeman, New York, 1991).
 [19] С. В. Божокин *и др.*, *Фракталы и мультифракталы* (НИЦ Регулярная и хаотическая динамика, Ижевск, 2001).
 [20] Э. С. Айфичер *и др.*, *Цифровая обработка сигналов: практ. подход. Пер. с англ. Изд. 2-е* (Вильямс, Москва, 2004).
 [21] X. H. Huang *et al.*, *Adv. Mater.* **21**, 4880 (2009); <https://doi.org/10.1002/adma.200802789>.

TOPOLOGY OF PLASMONIC SILVER AND GOLD PRE-PERCOLATION FILMS

I. Bolesta, A. Vaskiv, S. Velgosh, O. Kushnir, Ya. Shmygelsky
*Ivan Franko National University of Lviv,
107, Tarnavsky St., Lviv, UA-79017, Ukraine,
e-mail: alex.kuschnir@gmail.com*

The topology of silver and gold pre-percolation films was investigated by atomic force microscopy. Such films are formed in the initial stages of the deposition of metals on various substrates. In the article, the films are considered to be metal–dielectric nanocomposites with fractal structure. The voids between the metal particles act as a dielectric component of the composite.

The roughness and the correlation length of the composites' surface were determined for the studied samples by approximating the sections of two-dimensional autocorrelation functions with the Gauss peak-function. Their dependences on the mass thickness of the films were obtained.

Algorithms for estimating the shape and the size of metallic nanoparticles are proposed. Using them, the dependences of the metal nanoparticle sizes on the technological parameters of production were determined, namely: the dependence of the nanoparticle sizes on the deposition time at a steady speed and the dependence of the nanoparticle size on the substrate temperature for films with the same mass thickness. The special image processing determines the direction of the distribution of metal nanoparticles. It is shown that the constituent structures of pre-percolation films of metals have a local ordering of particles in the direction. However, this does not affect the properties of the samples as a whole. The Hausdorff and correlation fractal dimensions of the studied nanocomposites were determined. It is shown that these integral parameters depend on the mass thickness. The trends of dependencies are the same, while the absolute values of the Hausdorff and correlation fractal dimensions do not coincide for the films of both metals — silver and gold.