

УДК 538.975

ПРОСТОЙ ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЧЕСТВА БУФЕРНЫХ СЛОЕВ

С. В. Виноградов, М. А. Кононов, В. В. Савранский, С. И. Валянский

На основе эффекта поверхностного плазмонного резонанса предложен метод исследования буферных оксидных слоев. Ключевые слова: поверхностный плазмонный резонанс, нарушенное полное внутреннее отражение, буферные слои, атомно-силовая микроскопия.

В биохимических сенсорах, чувствительными элементами которых являются многослойные структуры, часто существует необходимость создания надежных буферных слоев. Материалами, обладающими высокой химической и биохимической инертностью, являются некоторые оксиды.

В настоящей работе на примере пленок оксида алюминия (Al_2O_3) рассматривается методика определения оптимальных параметров буферного слоя простым оптическим способом на основе эффекта поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Условие оптимальности заключается в том, что, с одной стороны, буферный слой должен быть сплошным, чтобы исключить возможность проникновения высокоактивных молекул, а с другой стороны, иметь такую толщину, при которой влияние буферного слоя на чувствительность сенсора минимально.

Основой предлагаемого метода является использование эффекта нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в геометрии Кречмана [1] в системе "стекло – серебро – оксид алюминия – газообразный йод".

Эффект НПВО обусловлен возбуждением объемной электромагнитной волной коллективных колебаний электронов проводимости на границе раздела "металл – вакуум", называемых поверхностными плазмонами. Это происходит при совпадении фазовых скоростей падающей на границу раздела электромагнитной волны и поверхностных плазмонов. При этом энергия электромагнитной волны эффективно перекачивается в

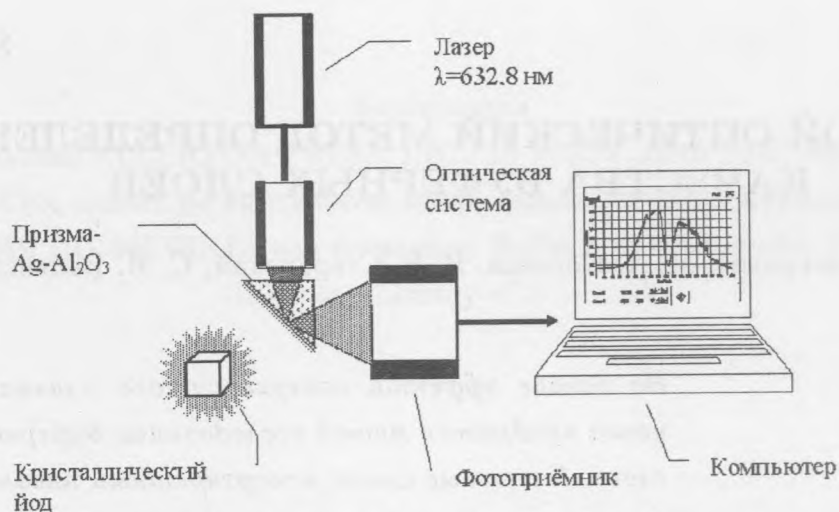


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

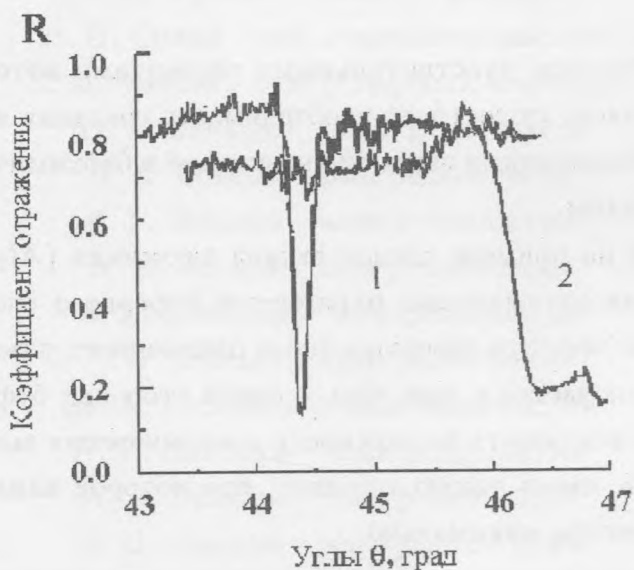


Рис. 2. Кривые НРВО: 1 – сигнал от чистой серебряной пленки без буферного слоя, 2 – сигнал от пленки в присутствии паров йода вблизи поверхности серебра.

энергию плазмонов, что обуславливает появление минимума на кривой зависимости коэффициента отражения от угла падения. Такую кривую называют кривой НРВО.

Газообразный йод выбран в качестве модельной химически агрессивной среды потому, что он имеет невысокую энергию диссоциации молекул, большое сродство атомов к

электрону и, следовательно, высокую реакционную способность.

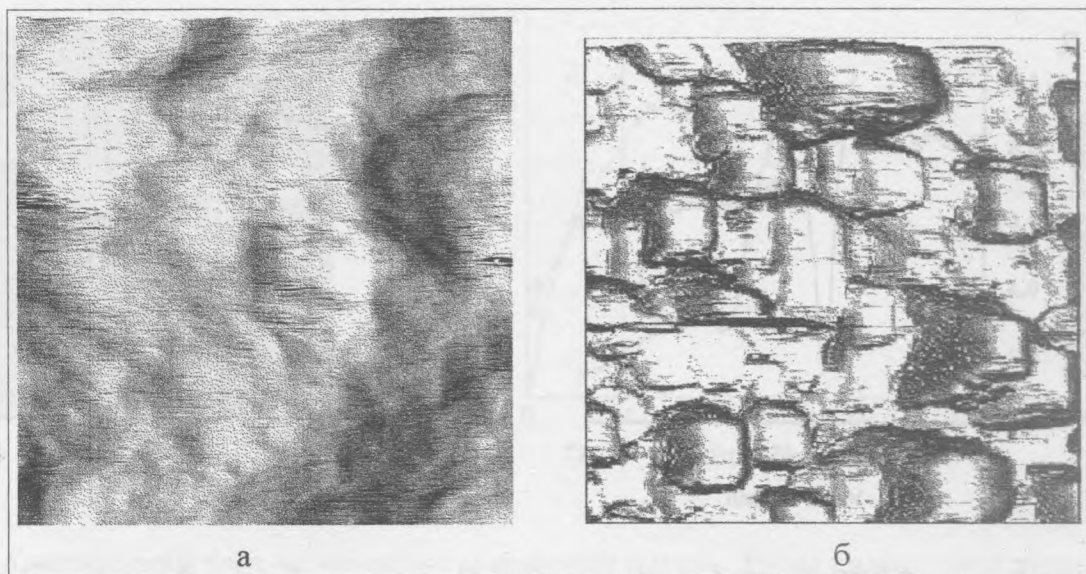


Рис. 3. Изображения, полученные на атомно-силовом микроскопе: а) поверхность серебряной пленки, б) та же поверхность через 10 минут после появления паров йода.

Приготовление модельных бислойных структур "серебро – оксид алюминия" происходило следующим образом. Гипотенузная грань стеклянной прямоугольной призмы, являвшейся подложкой, предварительно обрабатывалась ионами аргона Ar^+ с энергией 350 эВ в течение 100 – 120 минут при нормальном падении пучка. Далее методом магнетронного распыления серебряной мишени в вакууме при давлении аргона $(Ar) 2 \cdot 10^{-2} \text{ торр}$, рабочем напряжении магнетрона $U = 320 \text{ В}$ и токе разряда $I = 60 \text{ мА}$ на подложку наносилась серебряная пленка. Оксид алюминия наносился на поверхность серебряной пленки при помощи распыления монокристаллической мишени Al_2O_3 ионами аргона с энергией $E \cong 500 \text{ эВ}$ при давлении $3 \cdot 10^{-4} \text{ торр}$ [2, 3].

Суть эксперимента заключалась в измерении зависимости коэффициента отражения R серебряной пленки, покрытой оксидным слоем, от угла падения излучения θ – кривой НПВО [4]. Изменение положения и формы минимума интенсивности на кривой НПВО зависит от состояния границы раздела. Для измерения $R(\theta)$ призма с двухслойным покрытием помещалась в измерительную установку, показанную на рис. 1. Для возбуждения ППР применялся гелий-неоновый лазер ($\lambda = 632.8 \text{ нм}$).

В работе исследованы буферные слои оксида алюминия различных толщин. Предварительно было исследовано влияние результата йодизации на параметры ППР для

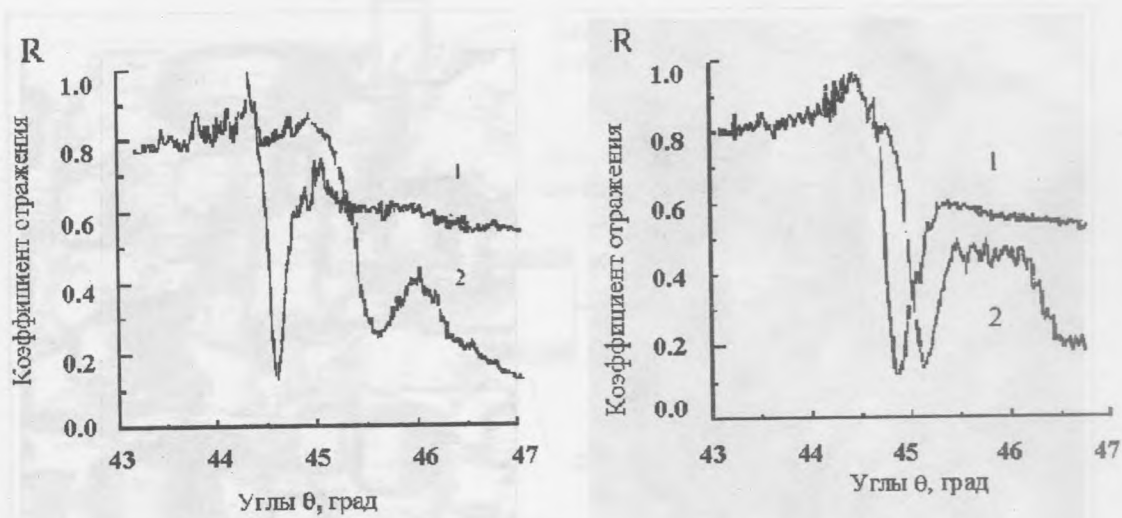


Рис. 4. Кривые НПВО для буферной пленки Al_2O_3 толщиной менее 5 нм: 1 – в начальный момент, 2 – через интервал времени 40 минут при воздействии паров йода.

Рис. 5. Кривые НПВО для буферной пленки Al_2O_3 толщиной 7 нм: 1 – в начальный момент, 2 – через интервал времени 80 минут при воздействии паров йода. Сдвиг минимума обусловлен наличием йода, адсорбированного на поверхности пленки Al_2O_3 .

серебряной пленки без защитного буферного покрытия. Появление в области призмы паров йода в этом случае приводит к изменению формы кривой зависимости коэффициента отражения падающего излучения от угла падения $R(\theta)$ и смещению положения минимума в сторону больших углов (рис. 2).

При толщине серебряной пленки $d_{Ag} \approx 50$ нм и давлении насыщенного пара йода 0.3 торр реакция йодизации серебра без защитного слоя протекает при температуре $t = 25^\circ C$ в течение $\tau = 10$ минут (рис. 3). Буферные слои с толщинами менее 5 нм были не сплошными и за время наблюдения $\tau = 40 - 60$ минут параметры кривой НПВО заметно менялись (рис. 4). Это обусловлено постепенной галогенизацией серебряной пленки. У плёнок толщиной около 1 нм барьерные свойства полностью отсутствовали, что приводило к образованию слоя галогенида серебра AgI . Защитные плёнки Al_2O_3 толщиной $d_{Al_2O_3} = 5 - 7$ нм не имели существенных дефектов и были достаточно надёжными. Небольшой сдвиг и уширение кривой НПВО связаны с присутствием адсорбированного йода на поверхности буферной пленки (рис. 5).

Наблюдения поверхности полученных образцов, проведенные на атомно-силовом ска-

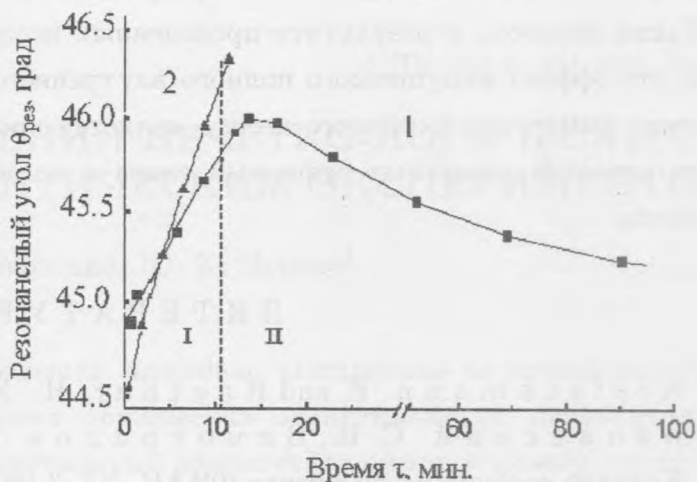
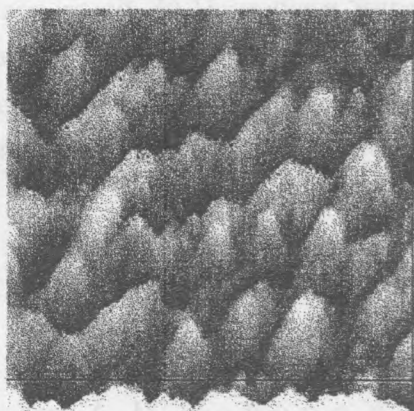


Рис. 6. Кристаллиты йода на поверхности буферной пленки. Время воздействия паров йода 25 минут.

Рис. 7. Динамика резонансного угла кривой НПВО для случаев оптимального буферного слоя и слоя с разрывами.

нирующем микроскопе P4-SPM-MDT, показали, что йод присутствует на поверхности оксида алюминия в виде кристаллитов игольчатой формы с размерами 70 – 100 нм (рис. 6).

На рис. 7 показана динамика изменения резонансного минимума кривой НПВО в присутствии (область I) и в отсутствие (область II) паров йода при разных толщинах оксидного слоя. Кривая 1 описывает случай, когда подложка имеет надёжную защитную плёнку Al_2O_3 толщиной 5–7 нм. Видно, что в области I в присутствии источника йода происходит небольшое смещение положения минимума $R(\theta)$, что обусловлено процессом роста кристаллитов йода на поверхности буферного слоя. Постепенно рост прекращается. В области II пары йода отсутствуют, поэтому происходит медленная десорбция йода с поверхности и резонансный минимум возвращается в первоначальное положение; кривая 2 получается, когда плёнка Al_2O_3 имеет толщину в два раза меньше оптимальной толщины. Для такого буферного слоя происходит проникновение йода через дефекты защитной оксидной плёнки и его взаимодействие с серебряной плёнкой. Трансформация кривой зависимости коэффициента отражения от угла падения в этом случае идентична случаю отсутствия защитной пленки. В интервале времени 10–15 минут резонансный

минимум исчезает, что обусловлено превращением серебряной пленки в галогенидную.

Таким образом, в результате проведенных исследований пленок Al_2O_3 было показано, что эффект нарушенного полного внутреннего отражения вместе с применением летучего химически активного агента является простым оптическим методом определения качества защитных буферных слоев и позволяет определять их оптимальные толщины.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] K r e t s c h m a n n E. and R a e t h e r H. Z. Naturforsch, **23A**, 2135 (1968).
- [2] В а л я н с к и й С. И., В и н о г р а д о в С. В., К о н о н о в М. А., и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, N7, 3 (2000).
- [3] А л и м о в О. А., В а л я н с к и й С. И., В и н о г р а д о в С. В., К о н о н о в М. А., М и х е е в А. А., С а в р а н с к и й В. В. Письма в Журнал технической физики, **20**, 11 (1994).
- [4] В а л я н с к и й С. И., В и н о г р а д о в С. В., К о н о н о в М. А., С а в р а н с к и й В. В. Известия РАН "Физика", **63**, N 10, 1999.

Центр естественно-научных исследований
Института общей физики
им. А. М. Прохорова РАН

Поступила в редакцию 14 марта 2003 г.