

PACS numbers: 33.20.Fb, 78.30.-j, 78.40.-q, 78.66.-w, 78.67.Sc, 81.05.U-, 81.15.-z

Эффекты управления и усиления комбинационного рассеяния на аморфных углеродных плёнках с подслоем меди с участием фталоцианина железа

М. Ю. Барабаш¹, Н. П. Супрун², А. А. Колесниченко¹, Д. С. Леонов¹,
Р. В. Литвин¹

¹*Технический центр НАН Украины,
ул. Покровская, 13,
04070 Киев, Украина*

²*Киевский национальный университет технологий и дизайна,
ул. Немировича-Данченко, 2,
01011 Киев, Украина*

Цель работы — создание металл-диэлектрического композита на основе тонких слоёв меди и аморфного углерода, определение параметров резонансных явлений в композите и управление ими светом. В качестве образцов использовались металл-диэлектрические композиты на основе тонких слоёв аморфного углерода (*a*-C), напылённого на слой меди стеклянной подложки. Анализом служила тонкая плёнка металлофталоцианина железа (FePc). Слои композита были получены методом последовательного термического напыления в вакууме (на установке ВУП-5М с компьютерным управлением). С помощью методов оптической спектроскопии видимого диапазона и комбинационного рассеяния (КР) исследовали поведение композита при световом воздействии не-теплого характера. В результате была проведена оптимизация параметров слоя меди ($R = 8 \text{ Ом}$), показана возможность управления светом резонансными свойствами слоёв композита. Получено усиление спектра КР аналита в металл-диэлектрическом композите.

Метою роботи є створення метал-діелектричних композитів на основі тонких шарів міді й аморфного вуглецю, визначення параметрів резонансних явищ у композиті та управління ними світлом. У якості зразків використовували метал-діелектричні композити на основі тонких шарів аморфного вуглецю (*a*-C), напорошеного на шар міді скляної підкладки. Аналізом була тонка плівка металофталоціаніну Феруму (FePc). Шари композиту було одержано методом послідовного термічного напорошення у вакуумі (на установці ВУП-5М із комп'ютерним управлінням). За допомогою метод оптичної спектроскопії видимого

діапазону та комбінаційного розсіяння (КР) досліджували поведінку композиту при світловому впливі нетеплового характеру. В результаті було проведено оптимізацію параметрів шару міді ($R = 8 \text{ Ом}$), показано можливість управління світлом резонансними властивостями шарів композиту. Одержано посилення спектру КР аналіту у метал-діелектричному композиті.

Optical phenomena in spatially structured composite materials have attracted attention to the areas at intersection of optics and condensed matter physics—photonics and plasmonics. That caused the development of studies of the composites' properties and methods of their characteristics' visualization. The spectroscopy of aperiodic structures and the methods of controlling their properties by means of the interaction of light with a composite material are of increased interest and relevant. The goal of this study is the development of metal–dielectric composite based on thin layers of copper and amorphous carbon (*a*-C), determination and controlling of the parameters of the resonance phenomena in composite. Metal–dielectric composites based on amorphous-carbon thin layers deposited on a copper layer over a glass substrate are used as samples. A thin film of iron metallophthalocyanine (FePc) is used as an analyte. The composite layers are obtained by means of the sequential thermal spraying in a vacuum using the PC controlled vacuum machine VUP-5M. Using the methods of optical spectroscopy in a visible range and Raman scattering, the composite reaction on non-thermal irradiation is studied. As a result, the parameters of the copper layer are optimized ($R = 8 \text{ }\Omega$), and the possibility of controlling the resonance properties of the composite layers by means of the light irradiation is shown. The amplification of the Raman spectra of an analyte in a metal–dielectric composite is obtained.

Ключевые слова: тонкие плёнки металла, аморфный углерод, комбинационное рассеяние, структурированный композит, металлофталоцианин.

Ключові слова: тонкі плівки металу, аморфний вуглець, комбінаційне розсіяння, структурований композит, металофталоціанін.

Key words: thin metal films, amorphous carbon, Raman scattering, structured composite, metallophthalocyanine.

(Получено 3 февраля 2020 г.; после доработки — 28 марта 2020 р.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Оптические явления в пространственно структурированных композитных материалах привлекли внимание к областям на стыке оптики и физики конденсированных сред: фотоники [1] и плазмоники [2]. Они вызвали развитие исследований свойств композитов, методов визуализации их характеристик. Повышенное

внимание вызывают спектроскопия аperiodических структур и возможности управления их свойствами при взаимодействии света с веществом композита, что является актуальным.

В последнее время значительно возрос интерес к углеродному материаловедению. Одним из перспективных направлений получения наноматериалов с новыми свойствами является использование углеродных сред. Углерод — элемент, отличающийся от других элементов способностью образовывать структуры, которые характеризуются ближним, средним и дальним порядком в расположении собственных атомов. Также он является уникальным веществом благодаря его способности образовывать связи с различными электронными конфигурациями: 100% sp^2 -форма чистого углерода — графит, тригональная конфигурация атомов; 100% sp^3 — алмаз, тетрагональная конфигурация атомов.

В частности, a -C рассматривается в качестве исходного материала для создания новых наноструктурированных материалов для функциональных элементов устройств электроники и нанофотоники. Получение оптимальных функциональных характеристик наноуглеродных материалов непосредственно связано с их внутренней структурой, которая может значительно изменяться в зависимости от условий получения и дополнительной обработки. Поэтому информация об их структуре и влиянии на неё различных методов обработки крайне важна для целенаправленного создания наноуглеродных материалов с заданными физическими свойствами. Информация о влиянии структуры наноуглеродных материалов на их оптические характеристики является ключевой при определении условий получения образцов с улучшенными функциональными параметрами для создания элементов электроники и нанофотоники. Поэтому такие исследования являются актуальной проблемой индустрии создания наносистем. Обычно аморфный углерод напыляют на диэлектрические подложки и подложки с медным подслоем [3]. Такие подложки влияют на оптические и плазмонные свойства композитов из a -C в результате плазмон-поляритонных в металлической плёнке и плазмон-фононных взаимодействий со слоем углерода. Известно, что кристаллические плёнки графена усиливают сигнал комбинационного рассеяния (КР) аналита [4, 5]. Однако механизмы, которые лежат в основе усиления сигнала КР, до конца не изучены. Гигантское КР проявляется благодаря молекулам, адсорбированным на неровной поверхности, или плазмонным наноструктурам, что позволяет выявить присутствие отдельных молекул. Известны два механизма, которые позволяют получить гигантское КР: увеличение интенсивности локальных электромагнитных полей вокруг металлических структур (электромагнитный механизм) и взаимодействие между образцом и подложкой с переносом заряда

между ними. Второй механизм обычно трудно выявить и использовать, поскольку по своим масштабам он вызывает меньшее влияние, нежели электромагнитный механизм, который даёт возможность получить «чистый» сигнал КР аналита. Сочетание таких металлических плёнок с тонкими плёнками аморфного углерода ($d < 100$ нм), которые усиливают КР именно с помощью второго механизма (фаза sp^2 -гибридизации) и имеют спектры КР с широкими пиками, позволяет значительно усилить спектр КР и одновременно увеличить отношение сигнал/шум анализируемого вещества.

В данной работе обсуждается методика идентификации резонансных свойств металлического слоя, возможность управления светом резонансными характеристиками композита. Исследовано усиление спектров КР металлофталоцианина с помощью тонкого слоя a -C на стеклянной подложке и на стеклянной подложке с медным подслоем. Металлофталоцианин привлекает внимание по многим параметрам; они химически инертны и термически устойчивы, образуют тонкие поликристаллические или аморфные плёнки (технологичны), обладают полупроводниковыми свойствами. Они имеют широкие перспективы использования в полупроводниковых устройствах, солнечных элементах, газовых сенсорах. Актуальным является их использование в чувствительных элементах датчиков преобразования первичной информации. К ним относятся измерители различных диапазонов энергии, датчики давления, температуры, определители компонентного содержания газовых и жидкостных растворителей. Поэтому целью работы было создание металл-диэлектрического композита на основе тонких слоёв меди и аморфного углерода, определение резонансных характеристик композита и управление ими светом.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Напыление проводили с помощью компьютеризированного вакуумного универсального поста ВУП-5М. Образцы для исследований получали методом электродугового напыления в вакууме тонких (3–100 нм) слоёв a -C и электронным испарением меди на предварительно разогретые до 573 К стеклянные подложки с последующим напылением тонкого слоя металлофталоцианина железа (FePc). При напылении использовали фильтр ионного потока с целью удаления из потока массивных частиц. Давление остаточных газов в камере не превышало 10^{-2} – 10^{-3} Па, напряжённость поля составляла $E = 60$ – 80 В/см². В качестве испарителя меди использовали вольфрамовую спираль толщиной $d = 5 \cdot 10^{-3}$ м. Оптимальное расстояние от испарителя до подложки составляло $(7$ – $8) \cdot 10^{-2}$ м; это способствовало равномерному осаждению тонких

плёнок. Контроль испарения оценивали по смещению резонансной частоты кварцевого датчика (10 МГц), что позволяло обеспечить необходимую толщину плёнок. Преимуществом метода является простота конструкции камеры и расположение испарителей, а также возможность проведения отжига за один цикл без разгерметизации камеры. Весь процесс испарения контролировался программным обеспечением с выводом данных на экран монитора персонального компьютера (ПК). Спектры КР и спектры поглощения образцов исследовали с помощью Renishaw Raman и Shimadzu-260. Длина возбуждающей волны КР составляла 633 и 785 нм. В качестве подложек использовали полированное стекло (cat.no.7102, China) толщиной 10^{-3} м и площадью $0,1$ м². В таких стёклах сигнал КР сопровождается люминесценцией [6], которая является нежелательным фоном. Однако в работе люминесценция использовалась в качестве излучения, которое тестируется для исследования резонансных свойств тонких слоёв меди. В качестве анализа использовали плоскую молекулу феррофталоцианина (FePc) (рис. 1). Она имеет структуру, которая напоминает кристаллическую решётку графена (и подобных ему двумерных материалов).

Молекула *MePc* состоит из 3 частей:

- центрального атома металла-комплексобразователя (ЦАМ);
- внутренней π -системы, которая содержит восемь атомов углерода и восемь атомов азота;
- четырёх бензольных колец с разными замещениями.

Металлофталоцианин размещается на поверхности углеродной плёнки, хорошо рассеивает комбинационное излучение, имеет малую фоновую фотолюминесценцию. Исследовали два варианта: в первом на стеклянные подложки были напылены только тонкие плёнки FePc, во втором на подложки были последовательно

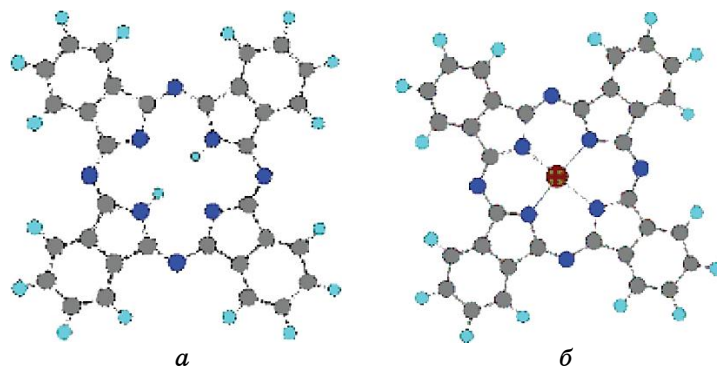


Рис. 1. Структура молекулы фталоцианина: *a* — без атома металла; *б* — с металлокомплексом [7].¹

напылены тонкие плёнки меди и FePc или *a*-C с подслоем меди и FePc. Сигналы КР этих систем сравнивали между собой.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2 приведены спектры КР стеклянной подложки, которые получены с различной интенсивностью и длиной волны возбуждающего света. Спектры имеют разную форму, зависят от длины волны возбуждающего света. Спектр ($I_{\text{возб}}$, $\lambda = 786$ нм) представляет собой совокупность широких контуров. Они не имеют узких пиков, которые соответствуют микропримесям стеклянной матрицы. Амплитуда сигнала рассеяния при возбуждающем свете с $\lambda = 633$ нм (1,96 эВ) меньше, чем с $\lambda = 785$ нм (1,6 эВ), что не характерно для фотолюминесценции.

Спектр КР показывает монотонное увеличение сигнала в низкоэнергетической области, что подтверждается наличием глубоких дефектных уровней. Интенсивность КР увеличивается в 2 раза при увеличении интенсивности возбуждающего света в 10 раз. Такая зависимость сигнала рассеяния не типична для спонтанного и вынужденного КР. Это может свидетельствовать о рекомбинационной люминесценции стекла под действием возбуждающего света КР. В этом случае при возбуждении в стекле ионизируются определённые центры, в процессе чего образуются две разноимённо заряженные и независимые друг от друга частицы. Излучение происходит при их рекомбинации и характеризуется значительным стоксовым сдвигом [6].

Исследовались плёнки меди на стеклянной подложке с электрическим сопротивлением от 7 Ом до 4 МОм, которые были получены с помощью термического напыления в вакууме. Спектры поглощения (рис. 3) плёнок имеют характерные полосы поглощения (минимум при $\lambda = 560$ нм), которые перестают проявляться с увеличением сопротивления плёнок. Плёнки с сопротивлением 7–10 Ом имеют максимум кривой поглощения порядка 700 нм, который можно связать с эффектом плазмонного поглощения. Более тонкие плёнки такого максимума не имеют. Длинноволновой порог спектра поглощения показывает, что оптическая ширина запрещённой зоны плёнки равна $E_g \cong 2,20$ эВ. Это соответствует оксиду меди ($E_g = 2,18$ эВ). Поведение спектральных кривых поглощения с уменьшением толщины плёнок меди можно объяснить увеличением доли оксида меди в тонких плёнках меди, так как медь поглощает в длинноволновой области спектра, а оксид меди не поглощает в этой области спектра. Увеличение доли оксида меди может происходить в результате окисления плёнок при напуске воздуха в вакуумную камеру, что сопровождается 20% увеличением их сопротивления.

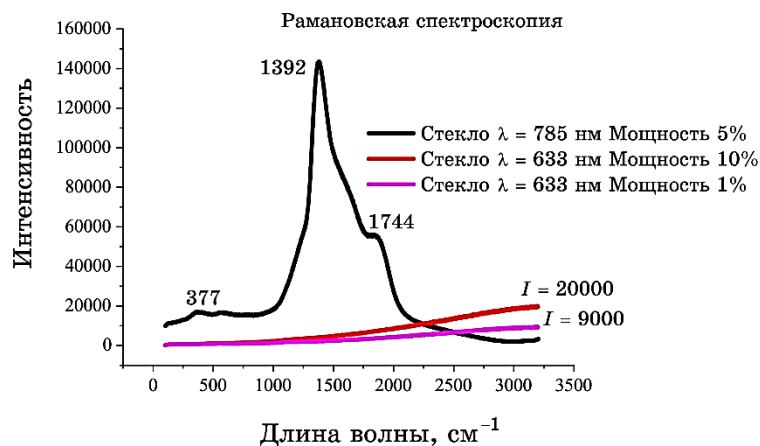


Рис. 2. Спектр КР стекла (cat.no.7102, China). Максимальная мощность излучения лазера (633,785 нм) — 100 мВт и 300 мВт соответственно.²

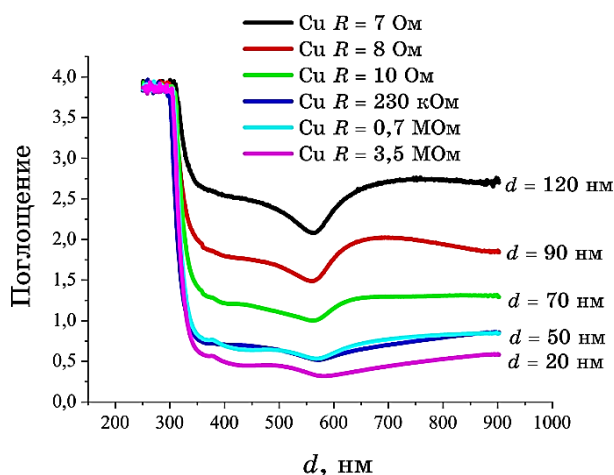


Рис. 3. Спектры поглощения плёнок меди разной толщины на стеклянной подложке (cat.no.7102).³

На рисунке 3 приведены спектры КР плёнок меди, полученные с различной напряжённостью ($E = 80, 74, 70$ В/см) поля электронного испарителя вакуумной установки. В спектрах КР плёнок меди присутствует характерная для неё полоса (615 нм) [8] и характерная полоса (1340 нм) для стеклянной подложки. Спектры КР плёнок имеют различный вид при возбуждении светом с длиной волны 630 и 785 нм из-за различной структуры плёнок, спектрального состава излучения стекла. Плёнка с сопротивлением $7 \text{ Ом}/\text{см}^2$ поглощает сильнее, чем плёнки с сопротивлением 8

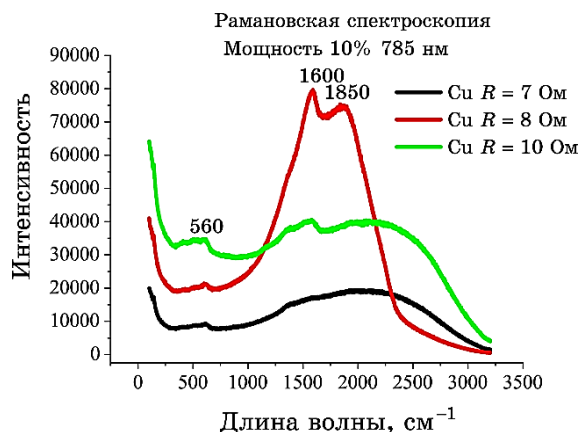


Рис. 4. Спектр КР плёнок меди различной толщины на стеклянной подложке.⁴

и $10 \text{ Ом}/\text{см}^2$ (рис. 3).

Однако плёнка с сопротивлением 8 Ом имеет наибольшую (рис. 4) интенсивность КР (полосы 1600 см^{-1} и 1850 см^{-1}), что свидетельствует о наличии нелинейных оптических свойств, которые связаны с фрактальной структурой агрегатов плёнки. Известно, что фрактальная структура кластеров приводит к возникновению значительных оптических нелинейностей на частоте поверхностного плазмона. В силу присущей фракталам локальной анизотропии окружения каждой частицы взаимной компенсации локального поля не происходит. Поэтому оптическое излучение индуцирует электродинамические взаимодействия фрактальных частиц, и вблизи частиц, составляющих фрактал, возникают локальные поля, в десятки раз превышающие среднее поле, которое возбуждает плазмонные колебания [9].

Это сопровождается появлением резонансов электромагнитного поля внутри металлических частиц плёнки, переносом электронов из частиц металла в матрицу стекла, что приводит к увеличению интенсивности излучения. Подобные эффекты наблюдались и в подложках с медными слоями с сопротивлением в несколько $\text{кОм}/\text{см}^2$, хотя интенсивность спектра КР была меньше.

На рисунке 5 видно, что вид спектра КР плёнок меди изменяется в результате двукратного увеличения длительности возбуждающего света КР. Было установлено изменение размера и цвет светового пятна КР. Его форма деформируется, по границе возникают отростки. Можно предположить, что под воздействием света изменяется структура медной плёнки, например, восстановление меди плёнки в результате воздействия света КР или стимуляции процессов рекристаллизации [10–12]. Это обусловле-

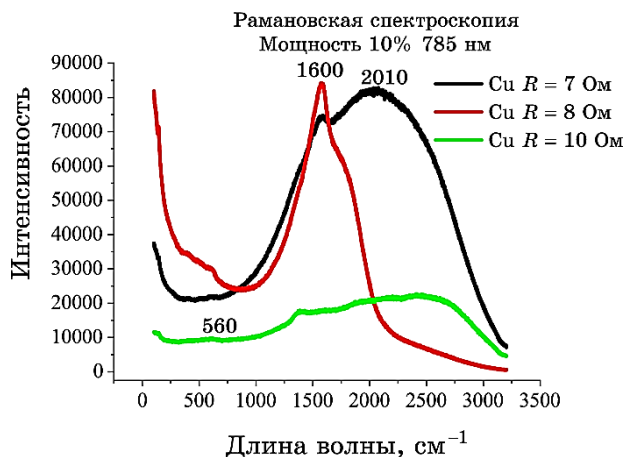


Рис. 5. Влияние двойной экспозиции возбуждающего света КР на спектр плёнок меди различной толщины.⁵

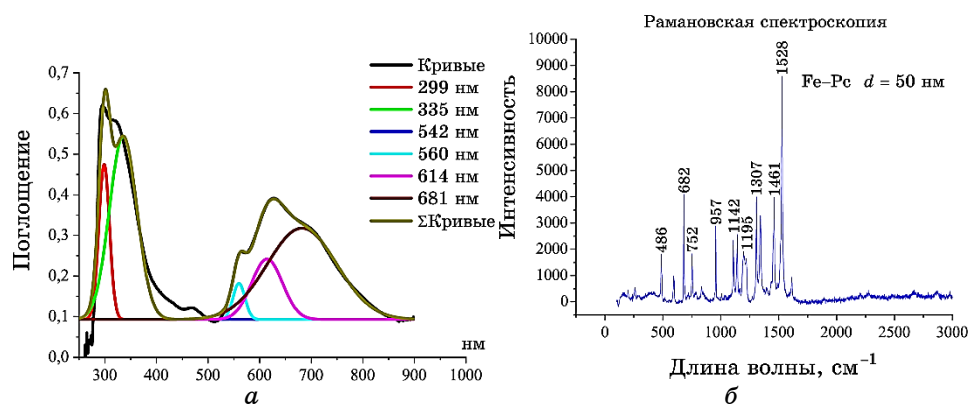


Рис. 6. Спектр поглощения и КР плёнки фталоцианина FePc, которая напылена в вакууме толщиной $d = 50$ нм: а — спектр поглощения FePc на стекле; б — спектр КР FePc на стекле [6].⁶

но тем, что система подложка–плёнка является неравновесной. Такая неравновесность есть следствие напряжений, которые имеются в плёнке. При наличии внешнего воздействия происходит стимуляция релаксации напряжений. Это вызывает изменение амплитуды и формы спектра КР, которые отображают изменения параметров резонансных явлений медной плёнки.

На рисунке 6, а приведён спектр поглощения плёнки фталоцианина на стеклянной подложке. Он состоит из шести полос поглощения, что типично для систем из π -сопряжённых связей. На рисунке 6, б показан спектр КР напылённой плёнки фталоциа-

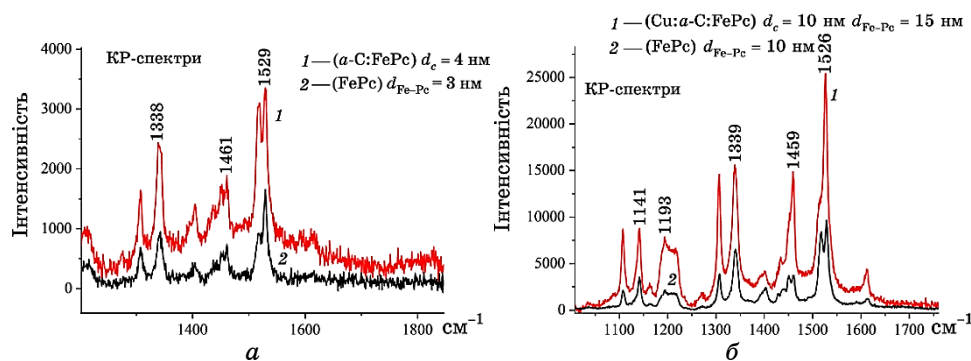


Рис. 7. Спектры КР композита a -C:FePc: *a*) 1 — слой a -C:FePc на стекле, 2 — слой FePc на стекле; *б*) 1 — слой композита Cu: a -C:FePc на стекле, 2 — слой Cu:FePc на стекле.⁷

нина с типичными полосами.

На рисунке 7 приведены спектры КР обеих систем с компенсацией фона для систем a -C:FePc и Cu: a -C:FePc. КР-спектроскопия FePc показала усиление колебательных мод при толщине $d = 15$ нм и a -C — $d = 10$ нм. Наибольшее усиление имеют плёнки с толщиной близко 10 нм в полосах 1339 нм и 1526 нм.

4. ВЫВОДЫ

В работе рассмотрена технология получения плазмонного наноматериала на основе тонких слоёв меди, аморфного углерода со слоем металлофталоцианина Cu: a -C:FePc. Показано, что плазмонные свойства тонких ($d \sim 10$ нм) плёнок Cu, аморфной матрицы a -C и нанокластеров FePc в качестве анализита характеризуются десятикратным усилением спектра КР и широкой полосой спектра поглощения от 300 нм до 560 нм. Предложена методика визуализации плазмонных свойств металл-диэлектрического композита с использованием фотолюминесценции стеклянной подложки совместно со спектрами поглощения и КР. Световое воздействие позволяет управлять величиной и полосой резонансных свойств такого композита. Полученные металлические плёнки могут использоваться в целенаправленном улучшении спектроскопии усиленной поверхностью комбинационного рассеяния (surface-enhanced Raman spectroscopy—SERS).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, and R. D. Meade, *Photonic*

- Crystals: Molding the Flow of Light. 2nd Ed.* (Princeton University Press: 2008).
2. В. В. Климов, *Наноплазмоника* (Москва: Физматлит: 2010).
 3. М. Ю. Барабаш, А. А. Колесніченко, Д. С. Леонов, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **15**, вип. 4: 781 (2017).
 4. X. Ling, W. Fang, Y.-H. Lee, P. T. Araujo, X. Zhang, J. F. Rodriguez-Nieva, Y. Lin, J. Zhang, J. Kong, and M. S. Dresselhaus, *Nano Lett.*, **14**, No. 6: 3033 (2014); <https://doi.org/10.1021/nl404610c>.
 5. Y.-K. Kim, G. Ok, S.-W. Choi et al., *Nanoscale*, **9**: 5872 (2017).
 6. В. И. Арбузов, *Основы радиационного оптического материаловедения: Учебное пособие* (Санкт-Петербург: СПбГУИТМО: 2008).
 7. Л. Г. Пахомов, Е. С. Леонов, *Пленочные структуры на основе органических полупроводников* (Нижний Новгород: 2007).
 8. Ph. Colomban and H. D. Sreiber, *J. Roman Spectroscopy*, **36**, No. 9: 857 (2005).
 9. A. V. Butenko, Yu. E. Danilova, P. A. Chubakov et al., *Z. Phys. D*, **17**: 283 (1990).
 10. М. Ю. Барабаш and Е. Л. Мартыничук, *XXII Galyna Puchkovska International School–Seminar ‘Spectroscopy of Molecules and Crystals (September 27–October 4, 2015, Chynadiyovo, Zakarpattia, Ukraine)*, p. 270.
 11. М. Ю. Барабаш, *Журнал нано- та електронної фізики*, **10**, № 1: 01025(5с) (2018).
 12. М. Ю. Барабаш, G. G. Vlaykov, A. A. Kolesnichenko et al., *Lecture Notes in Mechanical Engineering. Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings* (Singapore: Springer Nature Pte. Ltd: 2019), p. 169; doi.org/10.1007/978-981-13-6133-3_17.

REFERENCES

1. J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, and R. D. Meade, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light. 2nd Ed.* (Princeton University Press: 2008).
2. V. V. Klimov, *Nanoplazmonika* (Moscow: Fizmatlit: 2010) (in Russian).
3. М. Ю. Барабаш, А. А. Колесніченко, and Д. С. Леонов, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **15**, No. 4: 781 (2017) (in Russian).
4. X. Ling, W. Fang, Y.-H. Lee, P. T. Araujo, X. Zhang, J. F. Rodriguez-Nieva, Y. Lin, J. Zhang, J. Kong, and M. S. Dresselhaus, *Nano Lett.*, **14**, No. 6: 3033 (2014); <https://doi.org/10.1021/nl404610c>.
5. Y.-K. Kim, G. Ok, S.-W. Choi et al., *Nanoscale*, **9**: 5872 (2017).
6. V. I. Arbuzov, *Osnovy Radiatsionnogo Opticheskogo Materialovedeniya: Uchebnoye Posobie* (St. Petersburg: SPbGUITMO: 2008) (in Russian).
7. L. G. Pakhomov and E. S. Leonov, *Plenochnyye Struktury na Osnove Organicheskikh Poluprovodnikov* (Nizhny Novgorod: 2007) (in Russian).
8. Ph. Colomban and H. D. Sreiber, *J. Roman Spectroscopy*, **36**, No. 9: 857 (2005).
9. A. V. Butenko, Yu. E. Danilova, P. A. Chubakov et al., *Z. Phys. D*, **17**: 283 (1990).
10. М. Ю. Барабаш and Е. Л. Мартыничук, *XXII Galyna Puchkovska International School–Seminar ‘Spectroscopy of Molecules and Crystals (September*

- 27–October 4, 2015, Chynadiyovo, Zakarpattia, Ukraine), p. 270.
11. M. Yu. Barabash, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **10**, No. 1: 01025(5cc) (2018) (in Russian).
 12. M. Yu. Barabash, G. G. Vlaykov, A. A. Kolesnichenko et al., *Lecture Notes in Mechanical Engineering. Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings* (Singapore: Springer Nature Pte. Ltd: 2019), p. 169; doi.org/10.1007/978-981-13-6133-3_17.

¹Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,

13, Pokrovska Str.,
04070 Kyiv, Ukraine

²Kyiv National University of Technologies and Design,

2, Nemyrovych-Danchenko Str.,
01011 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. The structure of the phthalocyanine molecule: (a) without a metal atom; (b) with a metal complex.

² Fig. 2. Raman scattering spectra of glass (cat.no.7102, China). Maximum laser radiation power (633,785 nm)—100 mW and 300 mW, respectively.

³ Fig. 3. Absorption spectra of copper films with different thicknesses on glass (cat.no.7102).

⁴ Fig. 4. Raman spectra of copper films with different thicknesses on a glass substrate.

⁵ Fig. 5. The effect of the double exposure of light initiating the Raman scattering on the spectra of copper films with different thicknesses.

⁶ Fig. 6. Absorption and Raman spectra of phthalocyanine (FePc) vacuum deposited films thickness $d = 50$ nm: a —absorption spectra of FePc on glass; b —Raman spectra of FePc on glass [10].

⁷ Fig. 7. Raman scattering spectra of system a -C:FePc: (a) 1— a -C:FePc layers over on glass; 2—FePc layer on glass; (b) 1—Cu: a -C:FePc layers on glass; 2—Cu:FePc layers on glass.