

PACS numbers: 64.60.ah, 73.25.+i, 73.50.Mx, 73.61.At, 78.20.Ci, 78.66.Bz, 81.15.Kk

## Перколяційний перехід та оптичні властивості тонких плівок золота

Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, О. В. Строганов, Д. С. Леонов\*

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Університетська, 1,  
79000 Львів, Україна*  
*\*Технічний центр НАН України,  
вул. Покровська, 13,  
04070 Київ, Україна<sup>1</sup>*

Експериментально досліджено поглинання світла у видимому і близькому інфрачервоному діапазонах довжин хвиль (300–2500 нм) та його зв'язок із перколяційним переходом у тонких плівках золота різних товщин (2–20 нм), а також вплив на ці ефекти підшарів германію масовою товщиною у 0,5 нм. Перколяційний перехід у плівках золота пов'язаний із особливостями механізмів росту та режимів формування плівок на аморфному скляному підложжі. Показано, що попередньо нанесені на скляне підложжя підшари германію зменшують порогову товщину перколяційного переходу в плівках і підвищують їхню поглинальну здатність у порівнянні з аналогічними плівками, сформованими на чистій поверхні скла. Підвищення поглинальної здатності плівок, нанесених на поверхню підшару германію, зумовлено зменшенням середніх лінійних розмірів кристалітів у таких плівках у порівнянні з плівками на чистій поверхні скла і, таким чином, збільшенням кількості розсіювальних центрів на одиниці площі поверхні.

**Ключові слова:** тонкі металеві плівки, напівпровідникові підшари субатомової товщини, поглинання світла, перколяція.

Corresponding authors: Roman Ivanovych Bihun  
E-mail: bihun28@ukr.net

*Ivan Franko National University of Lviv, 1 Universytetska Str., UA-79000 Lviv, Ukraine*  
*\*Technical Centre, N.A.S. of Ukraine, 13 Pokrovs'ka Str., UA-04070 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: R. I. Bihun, Z. V. Stasyuk, O. V. Stroganov, and D. S. Leonov, Percolation Transition and Optical Properties of Thin Films of Gold, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 6: 743–752 (2017) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.39.06.0743.

Optical absorption in the visible and near-infrared wavelength ranges (300–2500 nm) and its connection with percolation transition in gold thin films of different thicknesses (2–20 nm) are experimentally investigated as well as the influence of germanium sublayers with thickness of 0.5 nm on these effects. As shown, the percolation in thin films depends on growth mechanisms and modes of films' formation on the amorphous glass substrate. The pre-deposition of germanium sublayers on the glass substrate reduces the threshold thickness of percolation and increases absorption capacity of investigated films in comparison with similar ones deposited on the clean glass surface. Such a behaviour of films deposited on germanium sublayers is caused by the decrease of crystallites' average linear sizes and, therefore, by the increase of scattering-centres' concentration on the substrate surface in contrast to films deposited on the clean glass substrate.

**Key words:** metal thin film, semiconductor sublayers of subatomic thickness, optical absorption, percolation.

Експериментально досліджено поглинання світла в видимому та ближньому інфрачервоному діапазонах довжин волн (300–2500 нм) і його зв'язок з перколяційним переходом в тонких плівках золота різних товщин (2–20 нм), а також вплив на ці ефекти підслоїв германію масовою товщиною 0,5 нм. Перколяційний перехід в плівках золота пов'язаний з особливостями механізмів росту і режимів формування плівок на аморфній скляній підложці. Показано, що попередньо нанесені на скляну підложку підслої германію зменшують порогову товщину перколяційного переходу плівок золота і збільшують їх поглинаючу здатність порівняно з аналогічними плівками, сформованими на чистій поверхні скла. Зростання поглинаючої здатності плівок, нанесених на поверхню підслоя германію, обумовлено зменшенням середніх лінійних розмірів кристалітів в таких плівках порівняно з плівками на чистій поверхні скла і, таким чином, збільшенням кількості розсіюючих центрів на одиниці площі поверхні.

**Ключевые слова:** тонкі металічні плівки, напівпровідникові підслої субатомної товщини, поглинання світла, перколяція.

*(Отримано 31 травня 2017 р.)*

## 1. ВСТУП

Плівки металів товщиною у декілька нанометрів мають перспективи використання в сучасній мікро- та наноелектроніці в якості омичних провідників з високим коефіцієнтом прозорості у видимому й інфрачервоному діапазонах довжин світлових хвиль [1]. Тому дослідження електричних властивостей ультратонких шарів та вивчення їхньої взаємодії з електромагнетним випроміненням є цікавим з точки зору їхнього подальшого можливого використання у техніці. У цьому плані важливою проблемою є встановлення особ-

ливостей зміни електричних та оптичних параметрів плівки в процесі її переходу від острівцевої будови до суцільного шару в міру зростання її товщини. Відомо, що в області цього переходу плівка проявляє аномальні оптичні й електричні властивості, що обумовлено змінами механізмів релаксації носіїв струму. Тому важливою є задача встановлення деякої критичної товщини шару  $d_c$ , при якій проявляється згаданий перехід. Визначення величини  $d_c$  можливе у рамках перколяційного моделю [2, 3]. З літератури відомо, що завдяки використанню підшарів поверхневоактивних слабопровідних речовин (Ge, Si, Sb) можна керувати величиною  $d_c$  плівок конкретного металу. Зокрема, для плівок золота зміни величини  $d_c$  досягались при використанні підшарів германію [4].

У даній роботі з метою встановлення критичної товщини перколяційного переходу  $d_c$  досліджено спектри пропускання та відбивання у видимому та близькому інфрачервоному діапазонах довжин хвиль (300–2500 нм) тонких шарів золота різної товщини, осаджених на чисту скляну поверхню та поверхню, попередньо покриту підшаром германію товщиною 0,5 нм. Детально розглянуто кореляцію між оптичними властивостями досліджуваних плівок та перколяційним переходом у них.

## 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

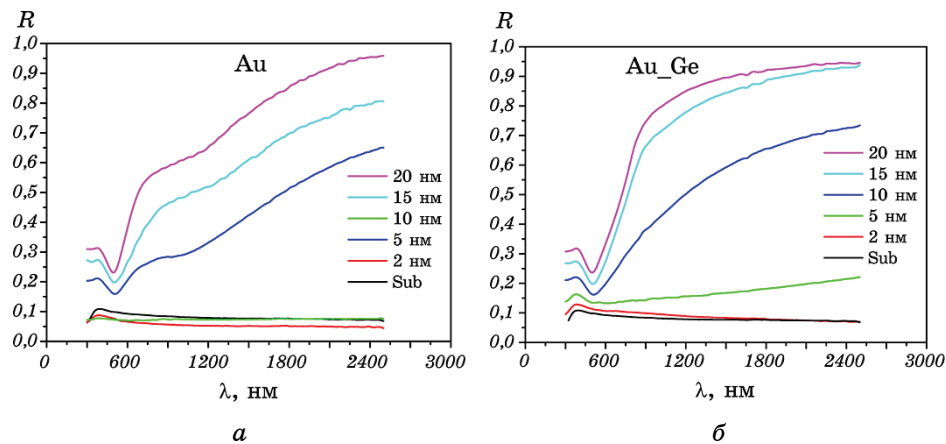
Плівки золота препарували в умовах статичного надвисокого вакууму (тиск залишкових компонент газу не перевищував  $10^{-7}$  Па) у відпаяних скляних експериментальних приладах. В цілому методика експерименту ідентична використаній нами методиці при дослідженні структури плівок золота [4]. Зауважимо, що плівки металу одержували шляхом конденсації пари термічно випаруваного металу на охолоджене до 78 К підложжя на основі методики 'quench condensed' з подальшою термостабілізацією за кімнатної температури ( $T_{\text{кім}} = 293$  К) протягом однієї доби, що виключало можливість дифузії підшарів германію в об'єм плівки золота чи срібла. Плівки германію масовою товщиною біля атомного шару наносили на підложжя безпосередньо перед конденсацією пари досліджуваного металу. Результати дослідження структури одержаних плівок за допомогою електронної мікроскопії на просвіт показали, що за швидкості конденсації пари металу та підшарів германію на аморфне підложжя, меншої за 0,01 нм/с, вдається одержати ізотропні, однорідні плівки металу. Підкреслимо, що дана методика формування плівок металу на підложжі за температури  $T_{\text{під}} \leq 0,3T_{\text{топ}}$  [5], де  $T_{\text{топ}}$  — температура топлення металу, уможливило одержувати полікристалічні плівки металів з періодом ґратниці, аналогічним кристалічній ґратниці масивного металу, з середніми лінійними розмірами кристалітів  $D$ , незалежними від товщи-

ни та рівними  $D = 10\text{--}12$  нм для плівок золота, нанесених на чисте скляне підложжя, та  $D = 6\text{--}7$  нм для плівок золота, осаджених на скляному підложжі, попередньо покритому підшаром германію масовою товщиною 0,5 нм [3]. Одержані результати узгоджуються з даними робіт [6–8], у яких наведено результати електронно-мікроскопічного дослідження еволюції розмірних залежностей структури плівок низки металів в процесі зміни температури. Оцінку масової товщини плівок здійснювали за зсувом резонансної частоти п'єзокварцового вібратора з чутливістю не гіршою за 100 Гц/нм. Дослідження спектрів пропускання  $T(\lambda)$  та відбивання  $R(\lambda)$  плівок золота здійснено на приладі Shimadzu UV-3600-VIS-NIR у видимій та близькій інфрачервоній ділянках довжин хвиль у діапазоні  $300 \text{ нм} \leq \lambda \leq 2500 \text{ нм}$ . Спектри відбивання досліджували при близькому до нормального куті падіння електромагнетного випромінення ( $\alpha = 8^\circ$ ). Зауважимо, що в рамках даного дослідження вважається, що підшари германію не впливають на оптичні властивості плівок металу, а лише змінюють умови росту та структуру плівки металу на поверхні скляного підложжя.

### 3. ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

Результати експериментального дослідження спектрів відбивання  $R(\lambda)$  плівок золота різної товщини, сформованих на чистому скляному підложжі, показано на рис. 1, а. На рисунку 1, б представлено результати дослідження  $R(\lambda)$  плівок металу, нанесених на поверхню скла, попередньо покриту підшарами германію масовою товщиною 0,5 нм. Для порівняння на згаданих рисунках також наведено спектри  $R(\lambda)$  для чистих підложжів. Зауважимо, що залежності  $R(\lambda)$  для чистого скляного підложжя та скляного підложжя, покритого підшаром германію масовою товщиною 0,5 нм, практично не відрізняються між собою.

Порівняльний аналіз даних, наведених на рис. 1, а і б, показує, що коефіцієнт відбивання  $R$  плівок малих товщин 2–5 нм, сформованих на чистій поверхні скла, менший за коефіцієнт відбивання плівок такої ж товщини, осаджених на поверхні підшару германію. Дане явище можна пояснити на основі порівняння умов формування плівок на чистій поверхні скла та на поверхні підшару германію. У початковій стадії росту плівки зародки кристалізації металу на поверхні скла проявляють тенденцію до коалесценції. На відміну від цього, при зародженні плівки золота на поверхні підшару германію перші атоми металу створюють ковалентні зв'язки з атомами Германію і, таким чином, достатньо сильно зв'язуються з поверхнею підложжя у місці падіння на поверхню, створюючи дрібні кристаліти, що ускладнює явище коалесценції. В результаті на поверхні підшару германію при нанесенні шару металу даної масової то-

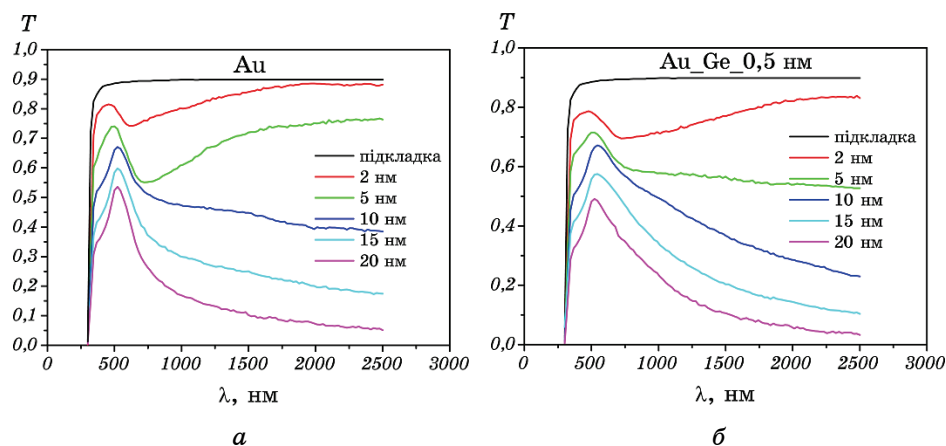


**Рис. 1.** Спектри відбивання плівок золота різної товщини: *a* — плівки золота, осаджені на чисте скляне підложжя; *б* — плівки золота, осаджені на скляне підложжя, попередньо покриті підшаром германію масовою товщиною 0,5 нм.

**Fig. 1.** Reflection spectra of gold films with different thicknesses: *a*—gold films deposited on the clean glass substrate; *б*—gold films deposited on the glass substrate pre-coated by germanium sublayer with mass thickness of 0.5 nm.

вщини забезпечується більш ефективно заповнення  $R$  поверхні скляного підложжя у порівнянні з заповненням поверхні підложжя з чистого скла, покритого кристалітами більших розмірів. Тому у випадку формування дуже тонких плівок на чистій поверхні скла незаповненою металом залишається більша частина поверхні підложжя у порівнянні з випадком плівок, конденсованих на поверхні підшару германію, що і приводить до відмінностей величин коефіцієнта відбивання. Даний висновок узгоджується з результатами дослідження структури тонких плівок золота, осаджених на чистому підложжі та підложжі, покритому підшарами поверхневоактивних речовин. Було показано, що вплив підшарів германію на формування плівок зводиться до запобігання явищу коалесценції зародків кристалізації і, таким чином, до росту плівок, середні розміри кристалітів  $D$  у яких є меншими за середні розміри кристалітів у плівках, нанесених на чисту поверхню скла. Коефіцієнт відбивання  $R$  плівок великих товщин ( $d > 10$  нм) проявляє тенденцію до зростання в міру збільшення товщини плівки металу для довжин хвиль світла  $\lambda > 400\text{--}500$  нм.

Спектральні залежності коефіцієнта пропускання  $T$  плівок золота, сформованих на чистій поверхні скла та на поверхні скла, покритій підшаром германію масовою товщиною у 0,5 нм, показано, відповідно, на рис. 2, *a* і рис. 2, *б*. Для порівняння на згаданих рису-



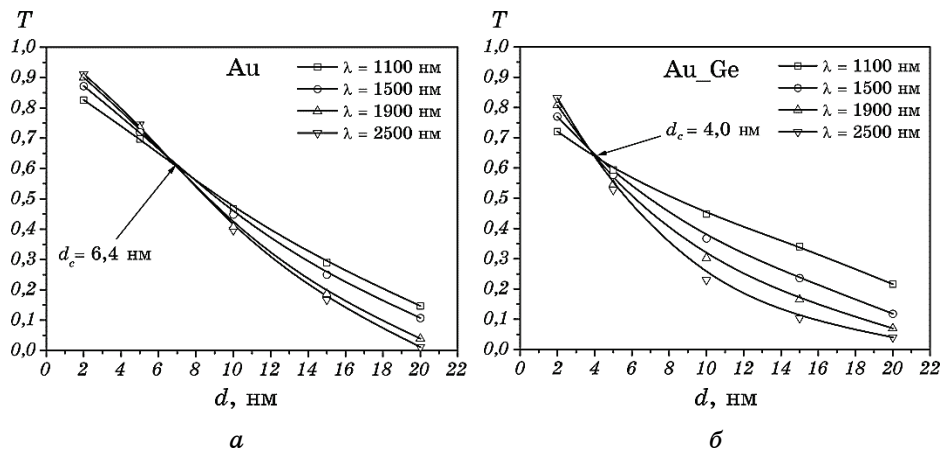
**Рис. 2.** Спектри пропускання плівок золота різної товщини: *a* — плівки золота осаджені на чисте скляне підложжя; *б* — плівки золота осаджені на скляне підложжя, попередньо покриті підшаром германію масовою товщиною 0,5 нм.

**Fig. 2.** The transmission spectra of gold films with different thicknesses: *a*—gold films deposited on the clean glass substrate; *б*—gold films deposited on the glass substrate pre-coated by germanium sublayer with mass thickness of 0.5 nm.

нках також наведено спектри  $T(\lambda)$  для чистих підложжів. Зауважимо, що залежності  $T(\lambda)$  для чистого скляного підложжя та скляного підложжя, покритого підшаром германію масовою товщиною 0,5 нм, практично не відрізняються між собою.

Сказане підтверджує аналіз розмірних залежностей коефіцієнта пропускання  $T$  плівок для декількох вибраних довжин хвиль з дослідженого спектру. На рисунку 3 показано залежності  $T$  від товщини плівки  $d$  для плівок золота, сформованих на чистій поверхні скла (рис. 3, *a*) та на поверхні скла, покритій підшаром германію масовою товщиною 0,5 нм (рис. 3, *б*), для чотирьох довжин хвиль, які відповідають близькому та середньому інфрачервоному діяпазону спектру. Згідно з перколяційною теорією [2], товщина плівки  $d$  в точці перетину згаданих залежностей відповідає критичній товщині  $d_c$  перколяційного переходу.

З даних, представлених на рис. 3, видно, що у плівках золота, сформованих нами на чистій поверхні скла, величина  $d_c = 6,4$  нм, а у плівках, нанесених на поверхню підшару германію,  $d_c = 4$  нм. Зауважимо, що цей результат узгоджується з даними, одержаними в [10, 11] при дослідженні електропровідності плівок золота, де показано, що при конденсації пари металу в аналогічних умовах на чисту поверхню скла та поверхню скла, покриту підшаром герма-



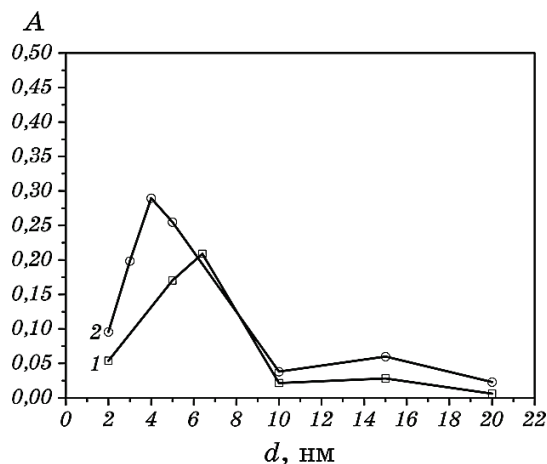
**Рис. 3.** Розмірні залежності спектрів пропускання плівок золота для різних довжин хвиль: 1000, 1500, 2000 нм. Точка перетину прямих відповідає масовій товщині перколяційного переходу; *a* — плівки золота осаджені на чисте скляне підложжя, *б* — плівки золота осаджені на скляне підложжя, попередньо покриті підшаром германію масовою товщиною 0,5 нм.

**Fig. 3.** Size dependences of transmission spectra of gold films for the different wavelengths: 1000, 1500, 2000 nm. Point of curves' intersection corresponds to the threshold mass thickness of percolation transition; *a*—gold films deposited on the clean glass substrate, *б*—gold films deposited on the glass substrate pre-coated by germanium sublayer with mass thickness of 0.5 nm.

нію масовою товщиною 1 нм, величина  $d_c$  виявилася відповідно рівною 5,6 та 3,6 нм. Результат, одержаний нами, також не суперечить результатам [1], де показано, що в далекій інфрачервоній області довжин хвиль ( $\lambda = 15000$  нм та  $\lambda = 25000$  нм) величина  $d_c = 5$  нм.

Аналіз розмірних залежностей спектрів поглинання досліджених плівок золота в припущенні ефективного середовища [2] також підтверджує одержаний результат. Розрахунок спектрів поглинання в інфрачервоній області здійснено в наближенні слабпоглинального підложжя [10]. В результаті встановлено, що зі зростанням масової товщини плівки металу має місце зростання коефіцієнта поглинання  $A$  до певного максимуму, який відповідає товщині плівки металу, що дорівнює  $d_c$ , з подальшим різким спаданням величини  $A$  у міру збільшення товщини плівки. Такий висновок про хід залежності  $A(d)$  справедливий як для плівок золота, нанесених на чисту поверхню скла, так і для плівок, сформованих на поверхні підшару германію.

Встановити вигляд функціональної залежності  $A(d)$  на основі одержаних нами експериментальних даних неможливо, оскільки таку залежність можна одержати лише при неперервному вимірю-



**Рис. 4.** Розмірні залежності коефіцієнта поглинання плівок золота, осаджених на чисте скляне підложжя (1) та підложжя (2), попередньо покриті підшаром германію масовою товщиною 0,5 нм ( $\lambda = 2410$  нм).

**Fig. 4.** Size dependences of absorption coefficient of gold films deposited on the clean glass substrate (1) and on the substrate pre-coated by germanium sublayer with mass thickness of 0.5 nm (2) ( $\lambda = 2410$  nm).

ванні величин  $R$  і  $T$  в процесі формування плівки. Для дискретних же змін  $d$  графік залежності  $A(d)$  має вигляд ламаної кривої, показаної на рис. 4.

Залежності, подібні до наведених на рис. 4, одержано і для інших довжин хвиль світла. Спостережувана поведінка розмірних залежностей коефіцієнта поглинання може бути пояснена на основі підходу, що враховує зміни будови плівки металу при зростанні товщини плівки. Відомо, що несуцільні плівки сильніше поглинають світло, ніж суцільні. Максимум поглинання відповідає перколяційному переходу [11]. До перколяційного переходу ( $d < d_c$ ) плівка складається з ізольованих острівців, в кожному з них локалізована окрема електронна підсистема, в якій може виникати плазмонний резонанс при взаємодії з електромагнетним випроміненням. Це, в свою чергу, приводить до високої поглинальної здатності несуцільної плівки металу, яка зростає із збільшенням концентрації острівців металу на поверхні нейтрального підложжя. Саме за рахунок цього коефіцієнт поглинання  $A$  несуцільної плівки золота, сформованої на поверхні підшару германію, вищий за  $A$  плівки тієї ж товщини, нанесеної за аналогічних умов на чисту поверхню скла.

З результатів [4] відомо, що поверхнево активні підшари германію перешкоджають процесам коалесценції зародків конденсації золота на початковій стадії зародження і росту плівки металу за рахунок створення ковалентних зв'язків між атомами Германію і Ау-



руму [12]. Саме тому плівки золота, сформовані на поверхні підшару германію, є більш дрібнозернистими, ніж плівки, нанесені на чисту поверхню скла. Зокрема, середні лінійні розміри кристалітів у плівках золота на поверхні підшару германію у 1,5–2 рази менші за лінійні розміри кристалітів у плівках золота, виготовлених в ідентичних умовах на чистій поверхні скла. Це, в свою чергу, створює на поверхні підшару германію підвищену концентрацію ізольованих острівців і, таким чином, збільшує ступінь заповненості поверхні підложжя металом [4], що забезпечує для таких плівок величину  $d_c$ , меншу за критичну товщину для плівок, сформованих на чистій поверхні скла. Тому плівки золота масовою товщиною біля 4 нм, нанесені на підшар германію, мають вищу поглинальну здатність у порівнянні з аналогічними плівками золота, нанесеними на чисту поверхню скла. Відмінність між найбільшими величинами  $A$ , представленими на рис. 4, обумовлена тим, що у точках, які відповідають товщині плівки  $d_c$ , концентрації окремих острівців залежать від середніх розмірів кристалітів.

#### 4. ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що значення товщини  $d_c$ , яка відповідає перколяційному переходу у тонких плівках золота, добре узгоджується з кількісними даними по товщині перколяційного переходу, розрахованими з розмірних залежностей опору плівок золота.
2. Підшари германію зменшують порогову товщину плівки металу, яка відповідає перколяційному переходу, та зсувають її в область менших товщин.
3. Виявлено, що поглинальна здатність плівок золота, осаджених на підшари германію, більша за поглинальну здатність аналогічних плівок, осаджених на чисту скляну поверхню. Це обумовлено формуванням більш дрібнозернистої кристалічної структури і збільшенням концентрації ізольованих острівців на одиниці площі скляного підложжя.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. A. Azelevitch, B. Gorenstein, and G. Golan, *Physics Procedia*, **32**: 1 (2012).
2. P. Smilauer, *Contemporary Physics*, **32**, No. 2: 89 (1991).
3. S. Ding, X. Wang, D. J. Chen, and Q. Q. Wang, *Optics Express*, **14**, No. 4: 1541 (2006).
4. Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, О. В. Строганов, В. М. Гаврилюх, Д. С. Леонов, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **13**, вип. 3: 459 (2015).
5. S. V. Dukarov, S. I. Petrushenko, V. N. Sukhov, and I. G. Churilov, *Problems of Atomic Science and Technology*, **89**, No. 1: 110 (2014).
6. N. Kaiser, *Applied Optics*, **41**, No. 16: 3053 (2002).

7. Н. Т. Гладких, С. В. Дукаров, В. Н. Сухов, *Физика металлов и металловедение*, **78**, № 3: 87 (1994).
8. С. И. Петрушенко, С. В. Дукаров, В. Н. Сухов, И. Г. Чурилов, *Журнал нано- та електронної фізики*, **7**, № 2: 02033 (2015).
9. Р. І. Бігун, В. М. Гаврилюх, З. В. Стасюк, Д. С. Леонов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **37**, № 3: 317 (2015).
10. M. Cesaria, A. P. Caricato, and M. Martino, *J. Opt.*, **14**: 1057011 (2012).
11. S. Xilian, H. Ruijin, H. Haihong, F. Zhengxio, and S. Jianda, *Thin Solid Films*, **515**: 6962 (2007).
12. K. L. Ekinci and J. M. Valles, *Phys. Rev. B*, **58**, No. 11: 7347 (1998).

## REFERENCES

1. A. Axelevitch, B. Gorenstein, and G. Golan, *Physics Procedia*, **32**: 1 (2012).
2. P. Smilauer, *Contemporary Physics*, **32**, No. 2: 89 (1991).
3. S. Ding, X. Wang, D. J. Chen, and Q. Q. Wang, *Optics Express*, **14**, No. 4: 1541 (2006).
4. R. I. Bihun, Z. V Stasyuk, O. V. Stroganov, V. M. Gavrylyukh, and D. S. Leonov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **13**, Iss. 3: 459 (2015) (in Ukrainian).
5. S. V. Dukarov, S. I. Petrushenko, V. N. Sukhov, and I. G. Churilov, *Problems of Atomic Science and Technology*, **89**, No. 1: 110 (2014).
6. N. Kaiser, *Applied Optics*, **41**, No. 16: 3053 (2002).
7. N. T. Gladkikh, S. V. Dukarov, and V. N. Sukhov, *Fizika Metallov i Metallovedenie*, **78**, No. 3: 87 (1994) (in Russian).
8. S. I. Petrushenko, S. V. Dukarov, V. N. Sukhov, and I. G. Churilov, *Journal Nano- and Electronic Physics*, **7**, No. 2: 02033 (2015).
9. R. I. Bigun, V. M. Gavrylyukh, Z. V. Stasyuk, and D. S. Leonov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 3: 317 (2015) (in Ukrainian).
10. M. Cesaria, A. P. Caricato, and M. Martino, *J. Opt.*, **14**: 1057011 (2012).
11. S. Xilian, H. Ruijin, H. Haihong, F. Zhengxio, and S. Jianda, *Thin Solid Films*, **515**: 6962 (2007).
12. K. L. Ekinci and J. M. Valles, *Phys. Rev. B*, **58**, No. 11: 7347 (1998).