

Система контроля и управления ростом металлических плёнок на стеклянных призмах для использования в устройствах возбуждения поверхностных плазмонов

С. В. Виноградов, М. А. Кононов, В. М. Кононов, В. В. Савранский, В. В. Тишков

Предложена система контроля толщины напыляемых металлических плёнок на стеклянные призмы. Показано, что с её помощью можно контролировать толщину тонких (5–100 нм) металлических плёнок на призмах для возбуждения поверхностного плазмонного резонанса. Относительная простота схемы устройства определяется тем, что для возбуждения используется расходящийся пучок монохроматического лазерного излучения, который формируется выпуклым сферическим зеркалом. Система также позволяет автоматически регистрировать и сохранять результаты изменения параметров в течение всего процесса напыления. В основе конструкции лежит эффект нарушенного полного внутреннего отражения, реализуемый в схеме Кречмана.

Ключевые слова: тонкие пленки, лазерное излучение, поверхностный плазмонный резонанс, напыление.

Введение

Исследование характеристик тонких плёнок, применяемых в оптических устройствах, является важной частью любого эксперимента, где используются конструкции, работающие на эффекте возбуждения поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Промышленность выпускает несколько разновидностей такого типа приборов, предназначенных в основном для медицинских и биологических исследований и работающих на возбуждении поверхностных электромагнитных волн (такие, например, как Biacore AB). Для возбуждения поверхностного плазмонного резонанса в таких приборах используют стеклянный чип, покрытый тонкой золотой плёнкой с чувствительным слоем

на ней. В процессе измерения этот чувствительный элемент взаимодействует химически с биомолекулярными иммобилизованными группами (протеин, антитело, фермент, полипептид, ДНК, и т. д.). Размеры и вид этого стеклянного чипа имеют стандартные параметры и годятся для разных приборов, например, для Biacore, Reichert Technologies, Bionavis, Biosensing USA, Biosuplar, а также для большинства самодельных инструментов, работающих на основе ППР. Чувствительные элементы, которые используются в этих приборах, сделаны из стекла или синтетических полимеров и стоят от 65 до 200\$ за три чипа.

Разработанное нами устройство позволяет получать металлические пленки на призмах любого удобного размера, пригодного для исследовательских групп, которые создают свои стенды и конструкции на базе эффекта нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) [1–5]. Для таких групп, где используется призмный метод возбуждения ППР, важно уметь приготавливать призмы со слоем металла на гипотенузной или на любой другой грани, но строго определённой толщины.

Из общей теории, описывающей это явление, известно, что максимальное поглощение возбуждающего излучения определяется потерями на переизлучение в призму (радиационные потери), которые, как и потери в любом проводящем слое, зависят от его толщины. Если плёнка слишком толстая и радиационные потери малы, то вид ре-

Виноградов Сергей Владимирович¹, научный сотрудник.
Кононов Михаил Анатольевич¹, старший научный сотрудник.
Кононов Владимир Михайлович¹, стажер.
Савранский Валерий Васильевич¹, старший научный сотрудник.

Тишков Виктор Васильевич², доцент.

¹ Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН.
Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38.

Тел. 8 (499) 503-83-25. E-mail: mike@kapella.gpi.ru

² Московский авиационный институт
(национальный исследовательский университет).
Россия, 125993, Москва, Волоколамское шоссе, 4.

Статья поступила в редакцию 21 июля 2017 г.

© Виноградов С. В., Кононов М. А., Кононов В. М.,
Савранский В. В., Тишков В. В., 2017

зонансной кривой определяется внутренними потерями. Когда внутренние потери равны потерям радиационным, а резонансное поглощение $A = 1 - R$ максимально, то выражение для оптимальной толщины плёнки имеет следующий вид:

$$d = \frac{\sqrt{|\varepsilon^1| - 1}}{4\pi|\varepsilon^1|} \ln \left(\frac{4\varepsilon^{12} \operatorname{Im}(r_{21})}{\varepsilon^{11}(|\varepsilon^1| + 1)} \right) \lambda,$$

где λ – длина волны, ε^1 – вещественная часть комплексной диэлектрической постоянной металлической плёнки, ε^{11} – мнимая часть, r_{21} – коэффициент отражения излучения на границе раздела металл-призма. Угол, под которым падает возбуждающее излучение, больше угла полного внутреннего отражения (ПВО). Это соотношение имеет

вид: $\vartheta_{\text{ППР}} > \vartheta_{\text{ПВО}} = \arcsin \sqrt{\frac{1}{\varepsilon}}$, где ε – диэлектри-

ческая константа металлической плёнки. Другими словами, резонанс появляется под углом, который зависит от показателя преломления призмы, толщины и сорта металлической пленки, а также длины волны, с уменьшением которой угол возбуждающего излучения возрастает. Поэтому, по условиям возбуждения, для разных длин волн необходима своя строго определённая толщина плёнки. Помимо толщины на условия возникновения резонанса влияет также плотность получаемого металлического слоя и его адгезия на поверхности стекла [6, 7].

Такое устройство, которое предлагают авторы, вполне решает проблему быстрого и точного воспроизведения призм с перечисленными повторяющимися свойствами. Авторами была проверена на практике система получения таких плёнок. Она включала в себя магнетрон, который устанавливался в вакуумную камеру для напыления плёнок золота, серебра, меди или алюминия. Для надежного использования в устройствах плёнок Ag, Cu, Al авторы после напыления покрывали их защитным слоем SiO_2 или Al_2O_3 . Как правило, толщины в 5–10 нм вполне достаточно, чтобы, не ухудшая плазмонных свойств таких плёнок, надёжно защитить их от влияния атмосферы [8]. Так как применяемые оксидные плёнки достаточно тонкие, то их можно наносить с помощью второго магнетрона, используя диэлектрические мишени SiO_2 или Al_2O_3 , на который необходимо подавать высокочастотное напряжение (например, 13,56 МГц). Эти пленки можно также формировать реактивным распылением кремния или алюминия в среде кислорода или использовать для этих целей ионный источник для распыления оксидной мишени. Однако во всех случаях необхо-

дима система контроля толщины напыляемых металлических плёнок на стеклянные призмы для обеспечения возможности возбуждения ППР.

Целью данной работы была разработка системы контроля и управления параметрами растущей металлической пленки, которая должна обеспечивать автономную регистрацию данных в цифровом виде с использованием в качестве управляющего прибора персонального компьютера.

Описание работы устройства

Программа управления системы была написана в среде Labview. Основная задача программы сводилась к выключению магнетрона при достижении необходимой толщины плёнки, т. е. когда её резонансные характеристики имеют оптимальные значения.

Как сказано выше, для приборов, работающих на основе эффекта НПВО, лучше всего для возбуждения плазмонов подходит серебро, так как резонансные характеристики напрямую зависят от величины удельной проводимости металлической плёнки. Из теории следует, что реакция свободного электронного газа на воздействие внешнего электрического поля проявляется в типичном для металлов отражении света и в соответствующем возбуждении плазмонов (квантов плазменных колебаний как формы коллективного движения электронного газа). Относительная диэлектрическая проницаемость свободного электронного газа записывается в виде $\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$, где $\omega_p^2 = \frac{p_e e^2}{\varepsilon_0 m}$

плазменная частота, p_e – электронная плотность, e – заряд электрона, m – масса электрона, ε_0 – электрическая постоянная (в системе СИ). Эксперименты в целом подтверждают, что проводимость влияет на вид плазмонной кривой. Ниже приведена таблица [9, 10], в которой металлы распределены в порядке убывания их электропроводимости или, что то же самое, в порядке возрастания удельного электросопротивления. Серебро в этом списке находится на первом месте. Однако, кроме золота, применение остальных металлов предполагает покрытие их защитными плёнками, ограничивающими доступ атмосферы к их поверхности. Есть ещё определённые трудности в подборе режимов напыления плёнок. Авторы экспериментировали со всеми металлами из этого списка и пришли к выводу, что все эти металлы вполне пригодны для создания описываемого устройства. Следует отметить, что комбинации смесей из двух или трёх металлов дают иногда очень неожиданные результаты.

Таблица

Электрические параметры металлических плёнок

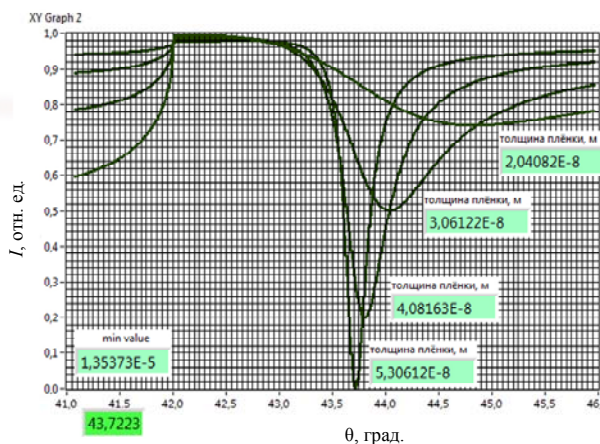
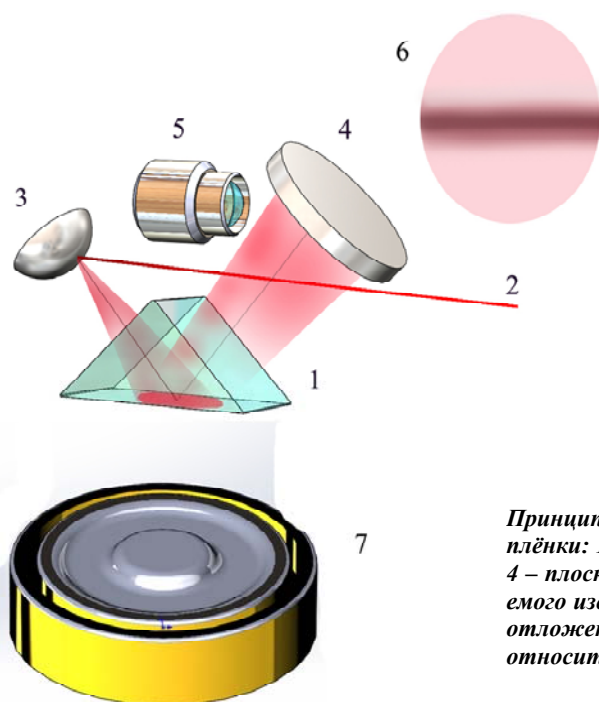
Материал	Оптическая константа $\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 \times i$	Удельная электропроводность ρ (мкОм м) при 20 °С
Серебро	$\epsilon_1 = -18,231$ $\epsilon_2 = 0,4156$	0,016
Медь	$\epsilon_1 = -12,806$ $\epsilon_2 = 0,7824$	0,01724
Золото	$\epsilon_1 = -12,997$ $\epsilon_2 = 1,0341$	0,024
Алюминий	$\epsilon_1 = -43,425$ $\epsilon_2 = 5,424$	0,026
Платина	$\epsilon_1 = -37,342$ $\epsilon_2 = 5,7235$	0,105
Палладий	$\epsilon_1 = -27,474$ $\epsilon_2 = 3,1551$	0,110

Наиболее удобным способом нанесения тонких металлических плёнок на призму является магнетронное распыление. Хотя созданной устройством напыления может работать, в принципе, с любыми источниками частиц, такими как резистивные испарители, испарители, работающие с электронным или ионным пучком, ионные пушки, магнетроны разных типов.

Авторы тестировали устройство, используя магнетрон с диаметром металлической Ag мишени 50 мм и толщиной 3 мм. Лазерная система контроля собрана по схеме Кречмана на базе эффекта НПВО. В нашем случае показано, что вполне возможно применение расходящегося пучка лазерного излучения для возбуждения поверхностной электромагнитной волны (ПЭВ). Относительная

простота схемы устройства определяется именно тем, что для возбуждения используется расходящийся пучок монохроматического лазерного излучения, который формируется выпуклым сферическим зеркалом. Система контроля также позволяет автоматически регистрировать и сохранять результаты изменения параметров в течение всего процесса напыления.

Ниже на рисунке показана принципиальная схема расположения всех основных элементов. На расстоянии 50 мм от серебряной мишени находится призма. Монохроматический луч 2 от лазера попадает на выпуклое сферическое зеркало 3. Лазер (с длиной волны 632,8 нм) не связан жестко с устройством напыления и может быть расположен как в вакуумной камере, так и снаружи её. С выпуклого зеркала уже расходящийся под углом 28° лазерный пучок попадает на гипотенузную грань призмы 1 и отражается на плоское зеркало 4, с которого изображение попадает в видеокамеру 5. Сигнал с видеокамеры обрабатывается программой, написанной в среде LabView, и выводится на экран компьютера как в цифровом формате (указывающего значение толщины плёнки и угла возбуждения ППР), так и в виде графика. Последний вариант представлен на рисунке справа. Алгоритм программы настроен таким образом, что как только минимум на кривой достигает нулевого значения, программа автоматически останавливает процесс магнетронного напыления. Представленные справа на рисунке графики показывают, как во время напыления изменяется геометрия кривой в зависимости от толщины плёнки.



Принципиальная схема устройства напыления и контроля толщины плёнки: 1 – призма, 2 – лазерный луч, 3 – выпуклое сферическое зеркало, 4 – плоское зеркало, 5 – видеокамера или фотодиодная трубка, 6 – вид получаемого изображения, 7 – магнетрон. На графике по горизонтальной оси отложен угол падения возбуждающего излучения θ , по вертикали – относительная интенсивность отраженного света I .

Заметим, что в статьях [11, 12] описаны возможности реального применения подобного устройства напыления и контроля, собранного по схеме Кречмана, но работающего на сходящемся лазерном пучке ($\lambda = 632$ нм). Однако авторы пришли к выводу, что схему [11, 12] можно упростить, отказавшись от несложной, но требующей тщательной юстировки оптической системы со сходящимся пучком.

Заключение

В представленной работе показано, что в устройстве напыления и контроля, работающем по схеме Кречмана, вполне возможно применение расходящегося пучка лазерного излучения для возбуждения ПЭВ. При таком подходе сильно упрощается задача ориентации призмы относительно пучка. Вся конструкция при этом имеет меньшее количество оптических деталей. Простота такой схемы позволяет легко воспроизводить призмы и наносить на их гипотенузную грань металлические плёнки одинаковых свойств и толщин, когда эксперимент или прибор требует частой смены призм. Линзы, входящие в обычно используемую в таких случаях схему Кречмана, мы заменили одним сферическим выпуклым зеркалом (возможен вариант и с двумя выпуклыми зеркалами) и построили всю систему контроля на работе с расходящимся пучком.

Расчеты, приведённые в работе [6] для устройства со сходящимся пучком, проведены также и для устройства с расходящимся пучком.

Сравнение геометрии расчётных резонансных кривых с реально полученными для Ag и Cu (см. рисунок) показывают хорошее совпадение. Расчёт проводился в программе MathCad, управление и контроль напыления проводился с использованием программы LabView.

Работа выполнена при частичной поддержке программы Президиума РАН «Физико-химические проблемы поверхностных явлений» 1.39П, проект 2.4.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kretschmann E., Raether H. // Z. Naturforschung. 1968. Vol. 23a. P. 2135.
2. Maier S. A. Plasmonics Fundamentals and Applications. – Springer, 2007.
3. Валянский С. И., Виноградов С. В., Савранский В. В. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. № 5. С. 70.
4. Fontana E. // Appl Opt. 2004. Vol. 43. P. 79.
5. Homola J., Yee S. S., Gauglitz G. // Sensors and Actuators B. 1999. Vol. 54. P. 3.
6. Виноградов С. В., Кононов М. А. // Успехи прикладной физики. 2016. Т. 4. № 4. С. 343.
7. Виноградов С. В., Кононов М. А., Кононов В. М., Савранский В. В. Краткие сообщения по физике. 2015. Т. 42. № 1. С. 21.
8. Виноградов С. В., Кононов М. А., Савранский В. В., Валянский С. И. Краткие сообщения по физике. 2003. № 2. С. 3.
9. Larruquert J. I. et al. // Appl. Opt. 1996. Vol. 35. P. 5692.
10. Larruquert J. I. et al. // Appl. Opt. 1995. Vol. 34. P. 4892.
11. Werner W. S. M., Glantschnig K., Ambrosch-Draxl C. // J. Phys Chem Ref. 2009. Data 38. P. 1013.
12. McPeak K. M., Jayanti S. V., Kress S. J. P., Meyer S., Iotti S., Rossinelli A., and Norris D. J. // ACS Photonics. 2015. Vol. 2. P. 326.

PACS: 78.68.+m

Thin film growth control and manage system for glass prism preparation for surface plasmon applications

S. V. Vinogradov¹, M. A. Kononov¹, V. M. Kononov¹, V. V. Savransky¹, and V. V. Tishkov²

¹ A. M. Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences
38 Vavilov str., Moscow, 119991, Russia
E-mail: mike@kapella.gpi.ru

² Moscow Aviation Institute (National Research University)
4 Volokolamskoe shosse, Moscow, 125993, Russia

Received July 21, 2017

A system for controlling the thickness of sputtered metal films on glass prisms is proposed. It is shown that, with its help, it is possible to control the thickness of thin (5–100 nm) metal films on prisms for excitation of the surface plasmon resonance (SPR). The relative simplicity of the device circuit is deter-

mined by the fact that a divergent beam of monochromatic laser radiation is used for excitation, which is formed by a convex spherical mirror. The system also allows to automatically register and store the results of parameter changes during the entire spraying process. The construction is based on the Kretschmann scheme.

Keywords: thin films, laser radiation, surface plasmon resonance, sputtering.

REFERENCES

1. E. Kretschmann and H. Raether, *Z. Naturforschung*, **23a**, 2135 (1968).
2. S. A. Maier, *Plasmonics Fundamentals and Applications* (Springer, 2007).
3. S. I. Valyansky, S. V. Vinogradov, and V. V. Savransky, *Phys. Tech. Lett.* **18** (5), 70 (1992).
4. E. Fontana, *Appl Opt.* **43**, 79 (2004).
5. J. Homola, S. S. Yee, and G. Gauglitz, *Sensors and Actuators B*, **54**, 3 (1999).
6. S. V. Vinogradov and M. A. Kononov, *Usp. Prikl. Fiz.* **4** (4), 343 (2016).
7. S. V. Vinogradov, M. A. Kononov, V. M. Kononov, and V. V. Savransky, *Bull. Lebedev Phys. Inst.* **42** (1), 21 (2015).
8. S. V. Vinogradov, M. A. Kononov, V. V. Savransky, and S. I. Valyansky, *Bull. Lebedev Phys. Inst. No. 2, 3* (2003).
9. J. I. Larruquert et al., *Appl. Opt.* **35**, 5692 (1996).
10. J. I. Larruquert et al., *Appl. Opt.* **34**, 4892 (1995).
11. W. S. M. Werner, K. Glantschnig, and C. Ambrosch-Draxl, *J. Phys Chem Ref.* **38**, 1013 (2009).
12. K. M. McPeak, S. V. Jayanti, S. J. P. Kress, et al., *ACS Photonics* **2**, 326 (2015).