

На правах рукописи

УДК 539.234

Бабурин Александр Сергеевич

**Формирование ультрагладких сверхтонких
монокристаллических пленок металлов для устройств
нанопотоники электронно-лучевым испарением в
вакууме**

05.27.06– Технология и оборудование для производства полупроводников,
материалов и приборов электронной техники

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



Москва – 2019

Работа выполнена в Московском государственном техническом университете имени Н.Э. Баумана

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор
Панфилов Юрий Васильевич

Официальные оппоненты:

Белянин Алексей Федорович
доктор технических наук, профессор
начальник отдела ИТО «Радиотехника» АО «Центральный научно-исследовательский Технологический институт «Техномаш»

Кулик Сергей Павлович
доктор физико-математических наук, доцент
научный руководитель Центра квантовых технологий Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Ведущая организация:

Институт теоретической и прикладной
электродинамики Российской академии наук
(ИТПЭ РАН)

Защита диссертации состоится « 26 » июня 2019 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.141.18 в Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана по адресу: 105005, г. Москва, 2-ая Бауманская ул., д.5, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.141.18

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана и на сайте www.bmstu.ru

Ваш отзыв в 1 экземпляре просим высылать по указанному адресу.

Автореферат разослан « ____ » мая 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета, к.т.н., доцент

Мешков С.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность диссертационной работы

Скорость обработки информации в вычислительных устройствах постоянно увеличивается на протяжении последних десятилетий, во многом это происходит благодаря совершенствованию технологии создания полупроводниковых устройств и уменьшению размеров минимальных контролируемых элементов. В настоящее время ведущие мировые компании выпускают устройства по 7-нм и планируют выпуск по 5-3-нм КМОП-техпроцессу уже к 2021-2023 годам. С освоением этих технологий полупроводниковая индустрия максимально приблизится к пределу миниатюризации размеров устройств, когда минимальные контролируемые размеры элементов станут сопоставимы с размерами отдельных молекул материалов, используемых в полупроводниковых устройствах, например, high-k диэлектриков, таких как HfSiON. А шероховатость края, даже молекулярного масштаба, у резистов, используемых для литографии в глубоком ультрафиолете, станет сравнима с размерами изготавливаемых элементов.

Преодоление ограничений развития вычислительных устройств может быть осуществлено при переходе от классической полупроводниковой технологии изготовления, требующей разработки все новых методов и материалов, к альтернативным технологиям. Одним из вариантов развития вычислительной техники, позволяющим получить степенной рост производительности, может стать использование устройств с квантовой логикой вместо классической. На настоящий момент радикальное увеличение скорости обработки информации ожидается для ограниченного набора задач материаловедения, квантовой химии, криптографии, для которых разработаны алгоритмы решения. Другим вариантом повышения скорости обработки информации является использование более высоких операционных частот, вплоть до терагерцевых. Переход на терагерцевые частоты возможен при оперировании с фотонными элементами устройств. Но их использование накладывает еще более жесткие ограничения на минимальные размеры устройств. Они должны быть сравнимы с длиной волны используемого света. Решением этой проблемы может служить обеспечение субволновой фокусировки света с помощью плазмонного резонанса на границе раздела проводящих и диэлектрических наноструктур.

Кроме того, использование плазмонного резонанса находит применение в таких приложениях, как, например, создание маркеров, используемых при расшифровке человеческого генома, усиление люминесценции органических полупроводников, реализация сред с отрицательным показателем преломления, повышение эффективности фотодетекторов и светоизлучающих диодов, управление жидкокристаллическими и магнитооптическими слоями, генерация излучения терагерцевого диапазона. Благодаря использованию плазмонного резонанса также были продемонстрированы: улучшение возможностей оптической спектроскопии, нелинейной оптики, источников света, сенсоров на основе изменения коэффициента преломления.

Однако, широкое практическое применение плазмонных устройств все еще ограничено сложностями в использовании наноматериалов и создании наноструктур, среди них высокие потери в материалах, деградация оптических характеристик в процессе формирования топологий устройств, высокие требования к точности изготовления наноразмерных элементов, несовершенная структура и морфология получаемых материалов тонких пленок. До настоящего момента ключевой проблемой остаются именно высокие потери в тонких пленках плазмонных материалов. Именно поэтому на протяжении многих лет особое внимание уделяется выбору материала с наименьшими потерями и методу синтеза тонких пленок для обеспечения наилучших плазмонных свойств и возможности формирования прецизионных наноструктур.

Состояние проблемы

Большое количество фундаментальных работ посвящено изучению плазмонных эффектов, включая труды С. А. Майера, Я. Хургина, А. П. Виноградова, Дж. Пендри, В. М. Шалаева, В. В. Климова и др. Вопросы разработки технологии формирования плазмонных пленок и устройств отражены в статьях и научных трудах Д. Норриса, Г. Гиссена, Ч. Ши, А. Лавриненко. Существенный вклад в изучение эффектов генерации света на наноуровне внесли Н. И. Желудев, Б. Лукьянчук, А. Коэндрик и В. И. Балыкин. Изучению распространения плазмона в волноводных структурах посвящены работы С. Божевольного, А. Заяца, М. Полмана, М. Стокмана и многих других исследователей.

Одним из ключевых направлений исследований в области плазмоники остается поиск материала с минимальными потерями в оптическом и инфракрасном диапазонах. В качестве плазмонных материалов рассматривают различные металлы, нитриды, оксиды, полупроводники и двумерные материалы. Но до сих пор не найдены оптимальный материал, тонкопленочное покрытие и метод его нанесения, обеспечивающие ультрамалые потери, которые могли бы позволить реализовать полный потенциал изделий нанофотоники, использующих плазмонный резонанс.

Поэтому целью работы является научно-обоснованный выбор материалов и методов формирования тонкопленочных покрытий для устройств нанофотоники, использующих плазмонный резонанс.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи:**

1. Проанализировать материалы тонких пленок, методы их нанесения, изготавливаемые структуры и выбрать систему «пленка-подложка» с наименьшими потерями в видимом и ближнем ИК-диапазоне для использования в устройствах нанофотоники, использующих плазмонный резонанс.

2. Разработать установку электронно-лучевого осаждения в вакууме, обеспечивающую широкий диапазон режимов осаждения для исследования их

влияния на свойства тонких металлических пленок и позволяющую наносить нанокристаллические, поликристаллические и монокристаллические пленки металлов.

3. Исследовать механизмы роста монокристаллических тонких пленок металлов и выявить наиболее значимые параметры осаждения, влияющие на смачивание в системе «подложка-металл», их структуру и свойства.

4. Разработать технологию формирования ультрагладких сверхтонких монокристаллических пленок серебра толщиной от 40 нм до 200 нм и выбрать аналитическое оборудование для исследования свойств.

5. Разработать технологию формирования поликристаллических пленок серебра с высоким аспектным отношением латерального размера кристаллита к толщине пленки (3:1) на оптически прозрачных аморфных подложках.

6. Провести экспериментальную апробацию и изготовить опытные образцы устройств нанофотоники, основанных на плазмонном резонансе, с использованием осажденных по разработанным технологиям пленок.

Научная новизна работы

1. Разработана методика и решена проблема несмачиваемости при осаждении металлических тонких пленок на согласованные подложки при повышенной температуре, что дало возможность впервые сформировать сплошные монокристаллические пленки серебра толщиной менее 40 нм с малой среднегеометрической шероховатостью поверхности ($R_q < 0,5$ нм), минимальными из опубликованных оптическими потерями в видимом и ИК-диапазоне, а также позволившие экспериментально продемонстрировать теоретически предсказанную длину распространения плазмона 200 мкм (на длине волны 780 нм).

2. Определены условия использования механизма энергомассопереноса для формирования пленок нанокристаллической, поликристаллической с высоким аспектным отношением латерального размера кристаллита к толщине пленки (3:1) и монокристаллической структуры для применений в устройствах нанофотоники.

3. Экспериментально подтверждено, что монокристаллические серебряные пленки позволяют улучшить возможности однофотонных источников света (получить яркость более 40 млн. отсч./с).

4. Впервые для метода электронно-лучевого испарения получены зависимости параметров кристаллической структуры пленки от режимов отжига после осаждения ее на подложку при криогенной температуре, что позволило сформировать поликристаллические пленки серебра с высоким аспектным отношением размера кристаллита к толщине ($>3:1$) и малой среднегеометрической шероховатостью $R_q < 1,2$ нм.

5. Экспериментально подтверждено, что использование отожженных поликристаллических серебряных пленок позволяет улучшить возможности сенсоров, получить чувствительность до 70 частиц на млрд.

Практическая значимость

1. В результате анализа существующих методов формирования тонких пленок металлов разработана лабораторная установка, позволяющая получать металлические пленки с нанокристаллической, поликристаллической с высоким аспектным отношением латерального размера кристаллита к толщине пленки (3:1) и монокристаллической (параметр ширины пика дифракции на полувывоте в геометрии «омега» $\text{FWHM} < 0,3^\circ$) структурой, удовлетворяющих потребности подавляющего большинства современных устройств нанофотоники.

2. Разработаны технологические процессы формирования металлических пленок с различной структурой и изготовлены опытные образцы устройств с разработанными тонкопленочными покрытиями: планарный (для сенсора с чувствительностью 70 частиц на млрд.) и однофотонный источники света (яркость более 40 млн. отсч./с), волновод (длина распространения сигнала до 1 мм).

Результаты внедрения

Материалы диссертационной работы и полученные результаты использованы в учебном процессе кафедры «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н. Э. Баумана. Результаты работы также использованы в рамках НИР Методы и средства построения сенсорных сетей с радиочастотной идентификацией (Шифр: 2.4176.2017/ПЧ).

Разработанные методики и режимы работы технологического оборудования внедрены в НИР, проводимые ФГУП ВНИИА.

Методы исследования

Для решения поставленных задач в работе проанализированы механизмы роста тонких пленок в вакууме и проведены экспериментальные исследования (изготовлено более 2000 образцов), выполненные по плану полного факторного эксперимента. Результаты экспериментальных исследований обработаны методами дисперсионного анализа.

Для анализа полученных пленок применялся широкий перечень метрологического оборудования, позволяющий оценить и измерить их поверхность, структуру, химический состав, оптические и электрические свойства. Выбраны следующие методы измерения параметров пленки: стилусная профилометрия для определения толщины, атомно-силовая микроскопия для измерения шероховатости, сканирующая электронная микроскопия и порошковая дифрактометрия для анализа структуры пленки. Оптические характеристики пленок измерялись с помощью спектральной эллипсометрии.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных научных результатов, выводов и рекомендаций диссертационной работы обеспечена использованием современного поверенного измерительного оборудования и стандартных

методик измерения, а также контрольными измерениями с ведущими мировыми лабораториями и поставщиками измерительного оборудования. Подтверждена результатами проведенных экспериментальных исследований и результатами внедрения разработанных методик и режимов работы технологического оборудования в НИР и ОКР, проводимых ФГУП ВНИИА. Полученные результаты демонстрируют эффективность разработанных технологий осаждения серебряных пленок для изделий, функционирующих в фотонном режиме, позволяют повысить добротность устройств и длину распространения плазмонной волны.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Сплошные ультрагладкие монокристаллические пленки металлов толщиной от 40 нм можно осаждать методом электронно-лучевого испарения в вакууме посредством двухстадийного процесса, включающего осаждение затравочного слоя на подложку при первой температуре, находящейся в диапазоне между 20% и 90% температуры плавления металла, и осаждение большего количества металла на затравочный слой при второй температуре, меньшей, чем первая температура, до образования сплошной монокристаллической пленки металла.

2. Поликристаллические пленки серебра с высоким аспектным отношением (более 3 к 1) и малой среднегеометрической шероховатостью ($R_q < 1,2$ нм) можно получать на аморфных подложках при нагреве до температур выше комнатной после осаждения их методом электронно-лучевого испарения на подложки, охлажденные до криогенных температур.

3. Использование предложенной в работе технологии осаждения монокристаллических пленок серебра позволяет обеспечить теоретически предсказанную длину распространения плазмона 200 мкм на длине волны 780 нм и реализовать однофотонный источник света с рекордной яркостью: более 40 млн. отсч./с.

4. Использование предложенной в работе технологии осаждения поликристаллических пленок серебра с высоким аспектным отношением позволяет изготовить высококачественный источник света и реализовать на его основе сенсор с рекордной чувствительностью 70 част. на млрд.

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы докладывались на:

- 20-ой и 21-ой международных научно-технических конференциях «Высокие технологии в промышленности России», Москва, 2015-2016
- 2-ом Международном форуме по электронно-лучевым технологиям для микроэлектроники – «Техноюнити - ЭЛТМ», Москва, 2017
- международной конференции «Days of Diffraction», Санкт-Петербурге, 2017
- 4-ой международной летней школе «Photonics meets Biology», Таррагона, 2017
- международной конференции PIERS, Санкт-Петербург, 2017

- международной конференции Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference, Рим, 2017
- международной конференции SPIE, Сан Диего, 2017
- международной конференции SPIE Europe, Страсбург, 2018
- международной конференции CLEO, Сан Хосе 2018
- международной конференции MNE, Копенгаген, 2018
- международной конференции ICLO, Санкт-Петербург, 2018
- международной конференции MetaNano, Сочи, 2018
- международной конференции APS March Meetings, Бостон, 2019.

Публикации

По материалам и основному содержанию работы опубликовано более 20 научных работ в научно-технических журналах и трудах конференций, из них 11 в научно-технических журналах, находящихся в базах данных Web of Science и Scopus, и 3 научных работы в изданиях, рекомендованных ВАК. По результатам диссертации подана заявка на патент и получено положительное решение на его выдачу.

Личный вклад

Установка электронно-лучевого испарения спроектирована, отлажена и запущена в работу при непосредственном участии автора. Расчетные и экспериментальные данные получены автором лично или с его непосредственным определяющим участием. Автором разработаны математические модели зависимости размера кристаллита от параметров осаждения и зависимости размера кристаллита от параметров отжига. Автор принимал непосредственное участие в измерениях параметров пленок, а также в разработке маршрутов и изготовлении устройств.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, общих выводов и списка литературы. Материалы диссертации изложены на 128 страницах, включают 120 рисунков, 15 таблиц, список литературы из 106 наименований.

Содержание диссертации

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен анализ современного состояния и тенденций развития изделий и технологий наноплазмоники. Сформулированы требования к используемым тонким пленкам и выявлено, что в ближнем УФ и видимом ИК диапазонах длин волн наиболее перспективным материалом для всех типов плазмонных устройств является серебро. Это объясняется минимальным значением его мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ'' . Анализ существующих плазмонных устройств показал, что для их успешной реализации необходимы пленки серебра толщиной от 6 до 200 нм, с

минимальным значением ε'' и, в зависимости от применения, со значением действительной части диэлектрической проницаемости $|\varepsilon'| \rightarrow 1$ или $|\varepsilon'| \rightarrow \max$, как на прозрачных, так и на непрозрачных подложках.

Применение тонких пленок серебра в устройствах плазмоники во многом ограничено из-за потерь в структуре пленки, обусловленных шероховатостью поверхности, рассеянием на границах зерен из-за поликристаллической природы осажденных металлических пленок, а также деградацией оптических свойств со временем. В результате литературного обзора установлено, что экспериментальные работы подтверждают возможность улучшения характеристик плазмонных устройств при переходе на пленки с монокристаллической структурой. Также показано, что уменьшение шероховатости пленки позволяет уменьшить оптические потери и улучшить плазмонные свойства.

Тонкие пленки для различных плазмонных устройств должны отвечать следующим требованиям:

- значение ε'' – менее 0,3 в диапазоне длин волн 370-600 нм и менее 0,8 в диапазоне длин волн 600-900 нм;
- ε' – отрицательное и, в зависимости от применения: $|\varepsilon'| \rightarrow 1$ или $|\varepsilon'| \rightarrow \max$;
- пленка сплошная без проколов и дефектов на площади стандартного чипа: 15x15 мм²;
- монокристаллическая пленка: один пик на «тетта» скане, отношение ширины к полувысоте не менее 0,3° для «омега» скана;
- толщина от 5 нм до 200 нм;
- среднегеометрическая шероховатость 0,5 нм и ниже на площади не менее 50 x 50 мкм².

Из анализа литературы сделан вывод, что лучшей структурой пленки серебра для применений в плазмонике является монокристаллическая. Однако, формирование монокристаллических пленок серебра связано с необходимостью преодоления фундаментального ограничения несмачиваемости подложки серебром при повышенной температуре. Для решения данной задачи требуется углубленное изучение механизма роста монокристаллической пленки серебра с учетом эффекта несмачивания подложки.

Во второй главе проведено исследование механизмов роста тонких пленок серебра на различных подложках. Рассмотрен энергетический подход, разделяющий механизмы роста на три типа: Франка–ван дер Мерве (двумерный), Вольмера — Вебера (островковый) и Странского–Крастанова (смешанный). Установлен энергетический критерий выбора подложки для согласованного роста – изменение свободной энергии единицы поверхности раздела «подложка – среда». Определено, что подходящему для эпитаксии случаю двумерного роста соответствуют только системы Ag-металл, которые не совместимы с плазмонными применениями. А изменение поведения системы может быть связано только с изменением энергии взаимодействия «подложка –

пленка», на которую влияет изменение температуры процесса и толщины осажденного слоя.

Из анализа литературы установлено, что упорядоченный рост серебра возможен на кремнии, поэтому эти подложки были выбраны для проведения экспериментов по разработке технологии осаждения монокристаллической пленки. На Рис. 1 приведены результаты анализа полученных экспериментальных данных по осаждению тонкой пленки серебра на различных подложках.

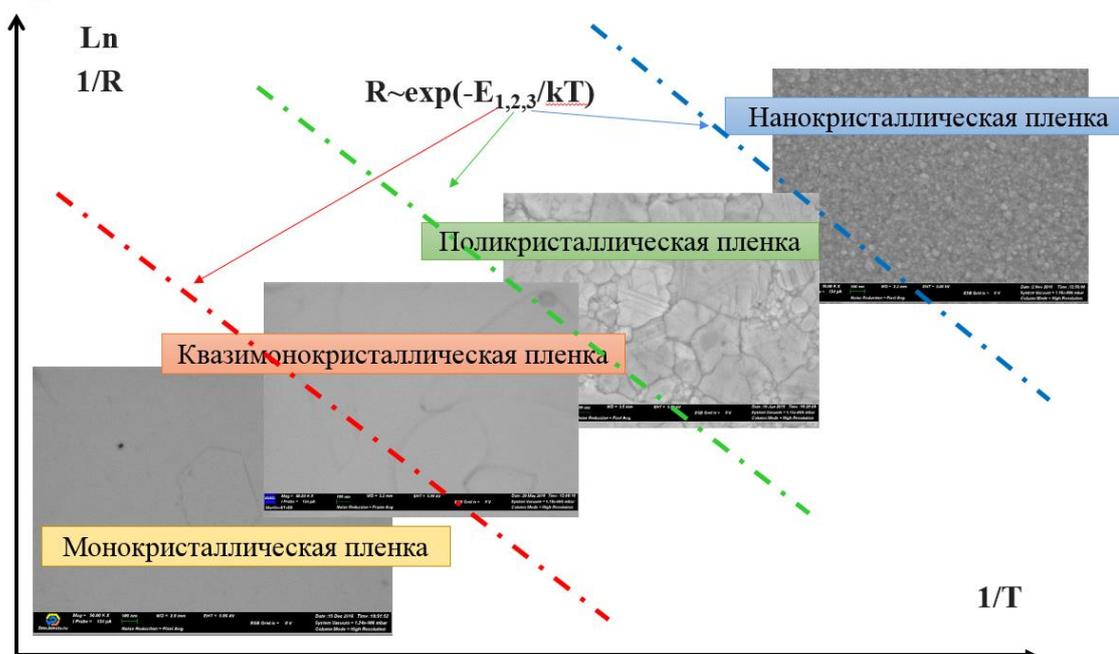


Рис. 1. Экспериментальные зависимости структуры пленки от параметров нанесения (температуры подложки T и скорости осаждения R)

Для более детального описания процессов при осаждении пленки предложено использовать кинетический подход, который базируется на анализе поверхностной концентрации стабильных островков при осаждении пленки. Установлено, что в рассматриваемой системе происходит рост островков по механизму коалесценции.

При изучении стадии островкового роста установлено, что существует предпочтительная высота островков, для нахождения которой использована электронная модель роста, основанная на описании зависимости энергии электронного газа E_s от ширины квантовой ямы. Установлено, что энергия E_s осциллирует в зависимости от толщины островка и при больших толщинах совпадает с энергией Ферми для объемного кристалла. А точки, в которых значение энергии совпадает с полной энергией островков, состоящих из целого числа атомных слоев, соответствуют предпочтительным толщинам островков для таких систем.

После анализа механизмов роста, исходя из требований к пленкам, предъявлены требования к установке, необходимой для осаждения тонких пленок, пригодных для применений в наноплазмонике. Из анализа литературы

известно, что одним из основных методов нанесения покрытий для плазмонных применений является электронно-лучевое испарение. Данный метод характеризуется широким диапазоном интенсивностей потоков, низкой энергией испаренных атомов, отсутствием ионной составляющей, возможностью работать в высоком вакууме. Кроме того, метод позволяет наносить пленки на подложки в широком диапазоне температур: от криогенных до $T \sim 0,6 T_{\text{плавAg}}$ (740 К).

Сформулированы основные требования к установке электронно-лучевого испарения: давление 10^{-6} Па, диапазон температуры подложки 120-800 К, возможность ионного ассистирования, неравномерность толщины пленки $\pm 5\%$ на подложке диаметром 200 мм. Установка электронно-лучевого испарения, удовлетворяющая этим требованиям, была спроектирована, изготовлена, отлажена и запущена в работу (Рис. 2).

Выбраны средства измерения параметров пленки: стилусный профилометр

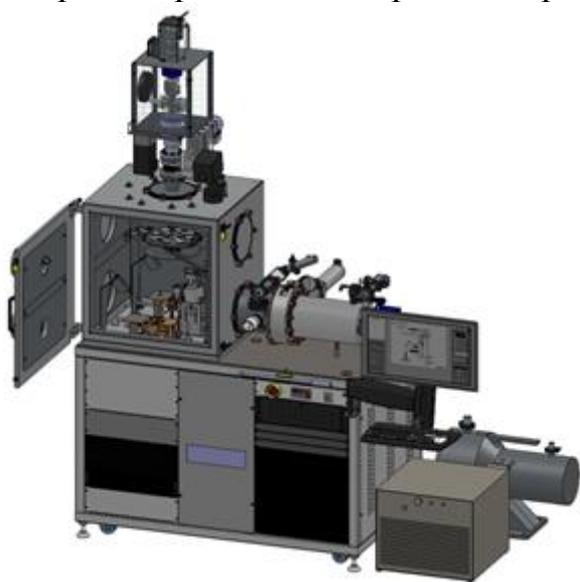


Рис. 2. Общий вид установки электронно-лучевого испарения

KLA Tencor P17 и атомно-силовой микроскоп Brooker Dimension FastScan для измерения шероховатости, сканирующий электронный микроскоп Zeiss Merlin и порошковый дифрактометр Rigaku SmartLab для анализа структуры пленки. Оптические характеристики пленок измерялись с помощью спектрального эллипсометра Sentech SER 800. Также было реализовано измерение непосредственно плазмонного пробега в пленке. Для этого методом сфокусированного ионного пучка создана топология, представляющая собой матрицу для возбуждения плазмонной волны с периодически

расположенными канавками, на которых происходило детектирование рассеиваемого света с использованием камеры и микроскопа.

В третьей главе диссертации описана разработанная технология формирования монокристаллической пленки серебра. Для подтверждения теоретических положений механизма роста пленки серебра и необходимости согласования характеристик подложки и пленки для роста монокристаллической пленки проведен эксперимент по осаждению серебра толщиной 100 нм на подложки различных материалов при повышенной температуре подложки и малой скорости осаждения $V_0=0,1$ нм/с. На Рис. 3 видно, что пленки серебра на кварце (б) и на сапфире (в) обладают сильно развитым рельефом, а на подложках из слюды и кремния оказался возможным двумерный рост. В дальнейшем эксперименты по осаждению при повышенных температурах подложки производились только на них. Первоначально, для

определения области варьирования параметров нанесения была проведена серия экспериментов с изменением скорости и температуры. Получены основные зависимости свойств пленки от режимов нанесения: зависимости размера кристаллита от температуры подложки и скорости осаждения, зависимость сплошности пленки от скорости осаждения.

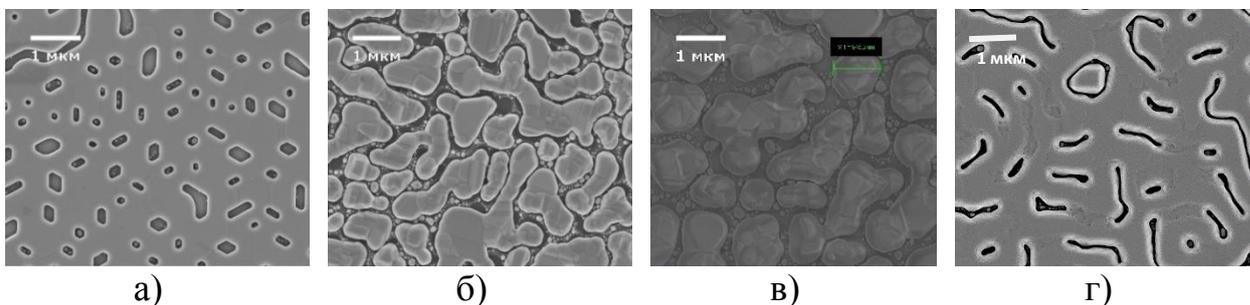


Рис. 3. Изображения серебряной пленки, полученные с помощью электронного микроскопа: (а) на слюде; (б) на кварце; (в) на сапфире; (г) на кремнии (111)

На основе кинетического подхода к описанию роста пленки и полученных экспериментальных зависимостей была составлена математическая зависимость размера кристаллита L (мкм) от температуры подложки T (К). Для системы пленка (серебро) – подложка (слюда) после подстановки констант материалов ($a=0,288$ нм – период сопряжения решеток серебра и слюды) и нахождения эмпирических коэффициентов ($b_0=40$ нм – средний размер кристаллита при комнатной температуре; $U_b = 3,5 \cdot 10^{-21}$ Джс = $0,0218$ эВ – барьерная энергия слюды) зависимость приобрела следующий вид:

$$L = 0,288 \cdot \left[0,00005 + \left(\frac{8,935 \cdot 10^{-7}}{3,5 \cdot 10^{-21} \cdot \exp\left(\frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot (T - 293)}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot (T - 293)}\right)} \right)^{1/2} \right]$$

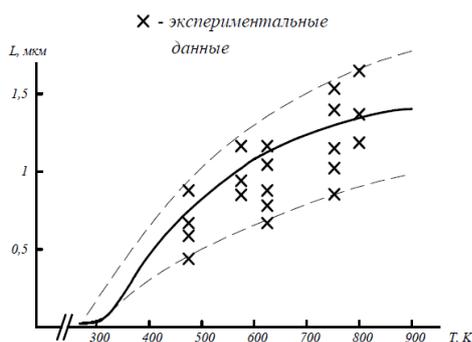


Рис. 4. Зависимость размера кристаллита от температуры подложки

Графически данная зависимость представлена на Рис. 4

Исходя из модели и полученных экспериментальных зависимостей установлено, что минимальная температура для получения монокристаллических пленок, для которых размер кристаллитов больше 1 мкм, составляет 570 К. Однако при данной температуре не удалось получить сплошные пленки серебра путем варьирования скоростей осаждения из-за проблемы несмачивания серебром подложки.

Для реализации возможности осаждения монокристаллической пленки серебра был предложен альтернативный подход к методу формирования пленки, который позволил решить проблему несмачивания путём реализации двухступенчатого роста пленок.

Была разработана технология, состоящая из двух этапов: первый – получение затравочного слоя двумерных островков, второй – доращивание до сплошной пленки в едином вакуумном цикле при снижении температуры подложки в режиме двумерного роста. На этой стадии были созданы условия, позволяющие перейти от трехмерного роста к двумерному при помощи минимизации энергии взаимодействия «пленка-подложка» и реализации условий, позволяющих преодолеть энергетический барьер для адатомов на границе островка.

Была экспериментально получена диаграмма поверхностного состояния системы для пленки Ag, осаждаемой на Si<111> электронно-лучевым испарением (Рис. 5).

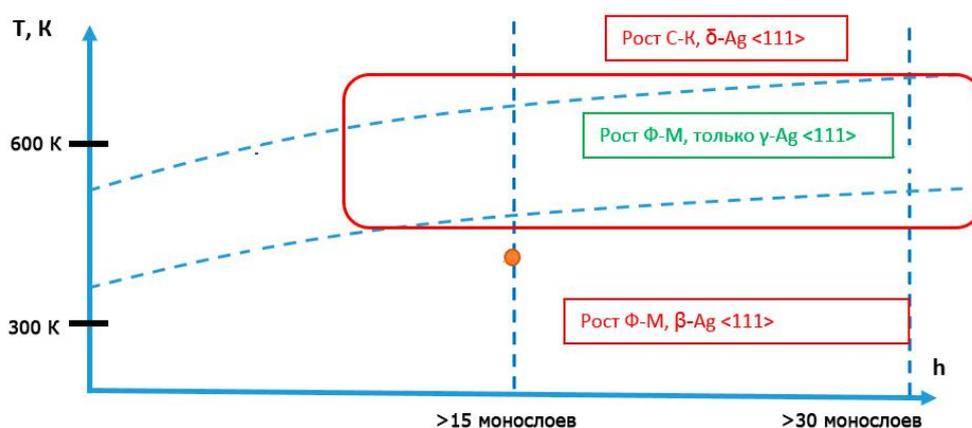


Рис. 5. Двухмерная диаграмма поверхностного состояния системы Ag-Si <111>

Оценка механизмов роста проведена по анализу АСМ сканов образцов, осажденных при различных режимах. Установлено, что зона роста γ -Ag <111> соответствует формированию равновысоких островков.

СЭМ изображения показали, что минимальным рельефом, а, соответственно, и разориентацией кристаллитов характеризуется пленка с начальным слоем толщиной порядка 20 монослоев. Для более подробного объяснения этого факта была изготовлена серия островковых пленок с использованием различных режимов. Данные пленки изучены с помощью СЭМ и АСМ методов.

Для характеристики роста пленки на стадии доосаждения построена зависимость максимальной толщины пленки от времени осаждения (Рис. 6). Для сравнения на графике также показаны зависимости для осадений при комнатной температуре 300 К и повышенных температурах: от 370 К до 870 К. Определены толщина h_1 , соответствующая порогу перколяции для осаждения на подложку комнатной температуры, толщина h_2 , соответствующая изменению режима осаждения при использовании двухстадийного режима осаждения, толщина h_3 , соответствующая порогу перколяции для осаждения на подложку при повышенных температурах (от 370 К до 870 К).

Для подтверждения правильного выбора температуры доосаждения проведены эксперименты с повышенной и пониженной температурой

подложки. При повышенной температуре подложки (от 370 К до 870 К) коалесценция наступала при больших толщинах, а при температурах доосаждения ниже комнатной (от 200 К до 280 К) рельеф поверхности получался более развитый. Это могло быть вызвано дополнительной адсорбцией остаточных газов в вакуумной камере на поверхности образца при его охлаждении.

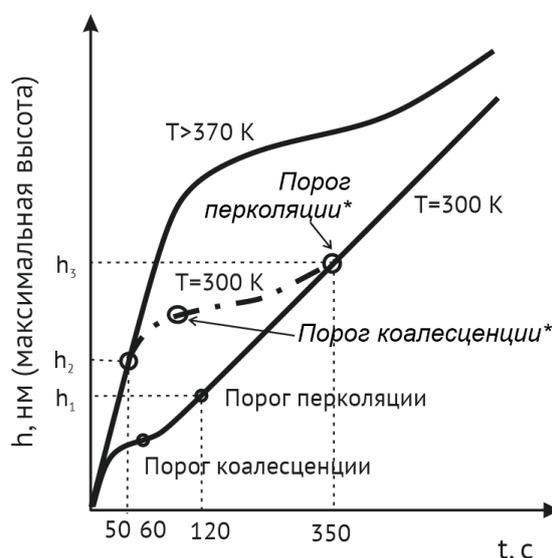


Рис. 6. График зависимости максимальной толщины пленки от времени осаждения и температуры подложки (штрих-пунктирная кривая соответствует осаждению пленки по разработанной технологии)

Характеристики кристаллической структуры пленки были получены с помощью рентгеновской рефлектометрии. Структура и шероховатость поверхности пленки исследованы с помощью атомно-силового микроскопа. Полученная шероховатость пленок лежала в субнанометровом диапазоне. Для определения диэлектрических характеристик тонких пленок серебра использовалась многоугольная спектроскопическая эллипсометрия во всем диапазоне длин волн, соответствующего видимому свету. Мнимая часть диэлектрической проницаемости пленки была близка к величине $\sim 0,15$, что примерно в два раза меньше известных значений. Для измерения плазмонных свойств полученной монокристаллической пленки серебра использована схема измерения длины распространения поверхностного плазмон-поляритона (ППП) с помощью специально созданного методом ФИП массива канавок в пленке серебра. Пленка продемонстрировала рекордную теоретически предсказанную длину распространения ППП, равную 194 ± 23 мкм, что позволило вдвое улучшить ведущий мировой результат.

Для апробации разработанной технологии осаждения монокристаллической пленки на её основе был изготовлен однофотонный источник света на основе NV-дефектов в наноалмазе. Для сравнения был также изготовлен источник с использованием поликристаллической пленки. Установлено, что использование монокристаллической пленки позволяет на порядок увеличить яркость источников данного типа по сравнению с

источниками на поликристаллической пленке. Количество отсчетов для устройства на монокристаллической пленке составило $4 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$, тогда как на поликристаллической пленке эта величина равна $4,4 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$.

В четвертой главе приведены подходы к оптимизации характеристик поликристаллических пленок для применений в плазмонных и оптических устройствах. Разработана технология осаждения серебра с подслоем для изготовления плазмонного волновода. Разработана технология получения поликристаллической пленки серебра с высоким аспектным отношением латерального размера кристаллита к толщине (3:1).

Установлено, что для получения большего размера зерен традиционным подходом является увеличение температуры подложки при осаждении пленки. Однако, для серебра данный метод даёт заметное увеличение шероховатости и не может быть использован. В процессе отработки режимов нагрева пленки после ее осаждения на охлажденную подложку установлено, что при определенном соотношении режимов осаждения и отжига можно получить пленку с латеральным размером зерна, заметно превышающим толщину пленки.

В результате проведения экспериментальных исследований установлено, что на размер кристаллитов основное влияние оказывают температура подложки при осаждении, время нагрева до комнатной температуры и температура дополнительного отжига (от 300 К до 500 К).

Для того, чтобы можно было оценить размер формируемого кристаллита Y , с использованием полного факторного эксперимента была построена математическая модель в двух диапазонах температур [100; 180 К] и [180; 270 К]. Температура подложки при осаждении – x_1 , время нагрева до комнатной температуры – x_2 :

для диапазона [100; 180 К]: $Y=220+85,5x_1+134x_2$,

для диапазона [180; 270 К]: $Y=222,2-333x_1+123x_2-11x_1x_2$.

Из полученной модели установлено, что в обоих интервалах максимально на размер кристаллита осажденной пленки влияет начальная температура и время выхода на комнатную температуру. Процесс самопроизвольной кристаллизации оказался возможен благодаря очень низкой энергии границы некогерентных двойниковых зерен в серебре.

Для апробации возможности использования пленки, полученной по механизму самокристаллизации, был изготовлен планарный источник света с характеристиками, соответствующими ведущим мировым аналогам: шириной пика интенсивности излучения 1,7 нм и углом расхождения луча $1,3^\circ$.

Основные результаты и выводы

1. В результате анализа литературы установлено, что наилучшими свойствами для реализации нанофотонных устройств в терагерцовом диапазоне обладают монокристаллические пленки серебра, а для подложек, на которых такие пленки вырастить невозможно, рекомендуется увеличивать размер кристаллитов пленки до аспектного отношения $>3:1$ и уменьшать

среднегеометрическую шероховатость пленок до величин, близких и меньших 1 нм.

2. Впервые разработан способ формирования монокристаллических пленок серебра толщиной менее 40 нм с субнанометровой шероховатостью, позволяющий преодолеть фундаментальное ограничение несмачиваемости подложки пленкой при повышенной температуре. Для формирования монокристаллических пленок серебра толщиной менее 40 нм с субнанометровой шероховатостью необходимо использовать двухстадийный процесс осаждения, позволяющий преодолеть фундаментальное ограничение несмачиваемости подложки пленкой при повышенной температуре.

3. В результате проведенного анализа выявлено, что для осаждения пленок серебра для применения в устройствах нанофотоники наилучшим методом осаждения является электронно-лучевой метод нанесения тонких пленок в вакууме и для его реализации была спроектирована специальная установка, а для контроля основных параметров пленок были выбраны необходимые методики и средства измерения.

4. В результате проведенных экспериментальных исследований по осаждению тонких пленок серебра определены энергетические границы перехода от двумерного роста пленки к трёхмерному, в том числе монокристаллическому росту пленки, которые представляют собой прямые на диаграмме энергомассопереноса, построенной в логарифмических координатах.

5. Получены зависимости размера кристаллита и сплошности пленки серебра от скорости осаждения и температуры при осаждении методом электронно-лучевого испарения: зависимость размера кристаллита от температуры имеет линейный характер на рассматриваемом участке температур 400-700 К, а размер кристаллита и величина сплошности пленки стремятся к максимальным значениям при увеличении скорости осаждения от 0,1 нм/с до 0,5 нм/с.

6. Разработана технология и описан механизм самокристаллизации пленки при ее нагреве от низких температур (от 100 К до 270 К) до температур выше комнатной (от 300 К до 500 К) для получения пленок серебра с аспектным отношением более 3:1, средним размером кристаллитов более 300 нм при толщине пленки 100 нм. Для получения пленок серебра с аспектным отношением более 3:1, средним размером кристаллитов более 300 нм при толщине пленки 100 нм – определены режимы их нагрева от криогенных температур и описаны основные механизмы кристаллизации.

7. Разработаны маршруты изготовления и измерены параметры следующих устройств:

- однофотонного источника света. Использование полученной по разработанной технологии осаждения монокристаллической пленки серебра позволило на порядок увеличить его яркость (количество отсчетов по сравнению с устройством на основе поликристаллической пленки увеличено с $4,4 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ до $4 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$). Пробег плазмона, измеренный для монокристаллической

пленки серебра, осажденной по разработанной технологии, вдвое превосходит ведущие мировые результаты и составляет 194 ± 23 мкм при длине возбуждающего излучения 780 нм, что соответствует теоретическому максимуму;

- плазмонного волновода. Разработан маршрут его изготовления на основе нанокристаллической пленки серебра, для управления размером зерна которой рекомендуется использовать осаждение с дополнительным подслоем, а также проводить ионное ассистирование при напряжении смещения 170 В и токе 1,0 А (распространение сигнала в волноводе составило 250 ± 13 мкм при длине волны возбуждающего излучения 765 нм);

- наноразмерного источника света. Источник реализован на основе пленки серебра с высоким аспектным отношением (3:1), для его изготовления был разработан технологический маршрут и получены параметры генерации, соответствующие ведущим мировым результатам (полная ширина пика интенсивности излучения на полувысоте равна 1,7 нм).

Основные публикации в изданиях, рекомендованных ВАК и находящихся в базах данных Scopus и Web of Science

1. Получение пленок серебра методом электронно-лучевого испарения для применения в наноплазмонике / А. С. Бабурин [и др.] // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия «Приборостроение», 2016. № 6(111). С. 4-14. (1,16 п.л. / 0.90 п.л.).

2. Mass production compatible fabrication techniques of single-crystalline silver metamaterials and plasmonics devices / Baburin A. S. [et al.] // Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2017. № 10343, p. 1034337-1-1034337-7. (0,79 п.л. / 0.35 п.л.).

3. Crystalline structure dependence on optical properties of silver thin film over time / Baburin A. S. [et al.] // Progress in Electromagnetics Research Symposium, 2017. P. 1497-1502. (0,68 п.л. / 0.40 п.л.).

4. Plasmonic nanolaser for intracavity spectroscopy and sensorics / Baburin A. S. [et al.] // Applied Physics Letters, 2017. № 111(21), p. 213104-1-213104-5. (0,56 п.л. / 0.20 п.л.).

5. Highly directional plasmonic nanolaser based on high-performance noble metal film photonic crystal / Baburin A. S. [et al.] // Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2018. № 10672, p. 106724D-1-106724D-7. (0,68 п.л. / 0.40 п.л.).

6. Ultrabright room-temperature emission from single plasmon-enhanced nitrogen-vacancy centers in diamond / Baburin A. S. [et al.] // Optics InfoBase Conference Papers Part F93-CLEO_QELS, 2018, P. 1-2. (0,23 п.л. / 0.10 п.л.).

7. Toward a theoretically limited SPP propagation length above two hundred microns on an ultra-smooth silver surface / Baburin A. S. [et al.] // Optical Materials Express 8(11), 2018. P. 3254-3261. (0,90 п.л. / 0.50 п.л.).

8. Ultrabright Room-Temperature Emission from Single Plasmon-Enhanced Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond / Baburin A. S. [et al.] //

Conference on Lasers and Electro-Optics, CLEO 2018 – Proceedings, 2018. № 8426778, P. 1-2. (0,23 п.л. / 0.10 п.л.).

9. Ultrabright Room-Temperature Sub-Nanosecond Emission from Single Nitrogen-Vacancy Centers Coupled to Nanopatch Antennas / Baburin A. S. [et al.] // Nano letters, 2018. №18(8), p. 4837-4844. (0,90 п.л. / 0.40 п.л.).

10. Silver-based plasmonics: golden material platform and application challenges [Invited] / Baburin A. S. [et al.] // Optical Materials Express, 2019. Vol. 9, Issue 2, p. 611-642. (3,60 п.л. / 3.00 п.л.).

11. State-of-the-art plasmonic crystals for molecules fluorescence detection / Baburin A. S. [et al.] // Optical Materials Express, 2019. Vol. 9, Issue 3, p. 1173-1179. (0,79 п.л. / 0.50 п.л.).