

# Manipulation der optischen Eigenschaften von Dünnschichten für nanooptische Anwendungen

Marco Künne\*, Thomas Kusserow\*\*

\*Messtechnik und CINSaT, Universität Kassel

\*\*Nanophotonik (INA) und CINSaT, Universität Kassel

<mailto:kusserow@ina.uni-kassel.de>

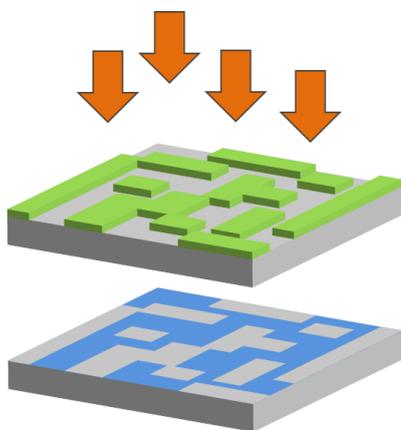
Wir stellen Methoden zur lokalen Manipulation des komplexen Brechungsindex von Dünnschichten für Anwendungen in nanooptischen Strukturen vor. Thermische, optische und chemische Umwandlungsprozesse wurden untersucht und Ergebnisse für Indium-Zinnoxid sowie Nitride von Übergangsmetallen werden vorgestellt.

## 1 Einführung

Plasmonische und viele weitere Effekte in der Nanooptik basieren auf metallischen Materialeigenschaften. Hinsichtlich der optischen Parameter wird dies entweder durch einen negativen Realteil der Permittivität, oder alternativ, durch die Bedingung

$$\operatorname{Re}\{\tilde{n}\} < \operatorname{Im}\{\tilde{n}\}$$

ausgedrückt, wobei  $\tilde{n}$  der komplexe Brechungsindex ist. Ein weiterer wichtiger Parameter ist die Plasmafrequenz  $\omega_p$ , die den Übergang von metallischen zu dielektrischen Eigenschaften, für Frequenzen die oberhalb dieser liegen, beschreibt. Hauptsächlich hängt  $\omega_p$  von der Ladungsträgerdichte ab, so dass diese den nutzbaren Spektralbereich eines plasmonischen Materials bestimmt. In den meisten Anwendungen werden Gold oder Silber verwendet, die trotz geeigneter Plasmafrequenz auch einige Einschränkungen aufweisen. Daher ist es von Interesse, weitere Materialien zur Auswahl zu haben, die z.B. geringe Verluste zeigen, oder in ihren optischen Parametern maßgeschneidert werden können [1].



**Abb. 1** Im ersten Schritt wird eine lithographisch teilweise abgedeckte Oberfläche mittels eines Prozesses bearbeitet (oben). Nach Entfernen der Abdeckung bleibt ein 2D-Muster mit unterschiedlichen, komplexen Brechungsindizes zurück (unten).

Ein Schema für eine solche Manipulation ist in Abb. 1 gezeigt. Für unsere Untersuchungen wurden Indium-Zinnoxid (ITO) und Titan- bzw. Zirkonium-Nitrid Dünnschichten (TiN, ZrN bzw.  $Zr_3N_4$ ) abgetrennt, modifiziert und charakterisiert.

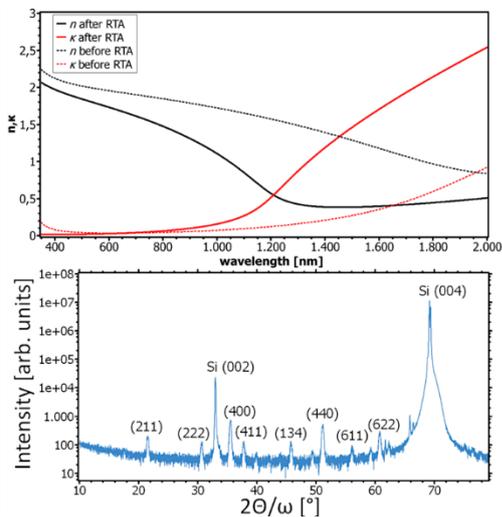
## 2 Methoden

Die Schichten wurden mittels reaktivem Ionenstrahlputtern hergestellt. Prozesse zur Manipulation der optischen Eigenschaften werden im Folgenden erläutert. Die strukturellen Eigenschaften wurden durch Röntgenbeugung (XRD), die chemische Zusammensetzung durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) charakterisiert. Die optischen Parameter  $n$  und  $k$  wurden mit Hilfe der spektroskopischen Ellipsometrie ermittelt. Hierbei wurde ein Drude-Lorentz-Modell verwendet, bei dem der Drude-Teil die freien Ladungsträger beschreibt und der Lorentz-Teil die fundamentale Absorption (Interbandübergang).

## 3 Ergebnisse

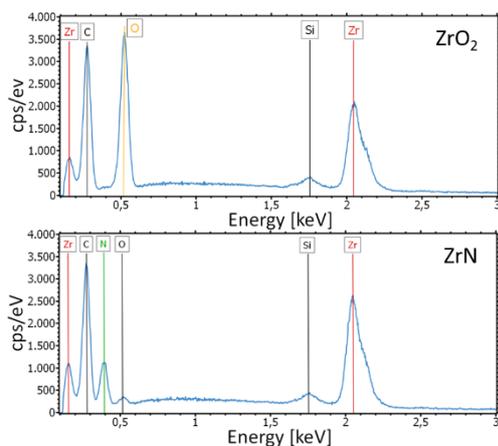
Direkt nach der Deposition zeigen ITO Schichten amorphe Eigenschaften. Ein gängiges Verfahren, um die Leitfähigkeit dieser Schicht zu erhöhen ist ein anschließender, thermischer Prozess bei  $>250^\circ\text{C}$ . Da die Leitfähigkeit wiederum mit den optischen Eigenschaften verbunden ist, kann hierüber ebenfalls der komplexe Brechungsindex manipuliert werden [2]. In Abb. 2 werden die Dispersionsverläufe vor der Behandlung und nach einem Rapid Thermal Annealing (RTA) Prozess auf  $280^\circ\text{C}$  gezeigt. Der Plasmaübergang verschiebt sich von vorher 1950 nm auf nur noch 1200 nm (rote Linie liegt über schwarzer). Die erhöhte Leitfähigkeit kann durch die Umwandlung in eine polykristalline Schichtstruktur erklärt werden, die zur Reduzierung von Streuprozessen und lokalisierten Zuständen führt. In XRD Messungen konnte dies bestätigt werden, wie in Abb. 2 (unten) anhand der vielen Beugungssignale zu sehen ist. Bei einer amorphen Schicht ist hingegen nur das Substratsignal (Si) zu sehen. Die thermische Umwandlung kann lokal

durchgeführt werden, wenn kurze Laserpulse verwendet werden. Dies wurde mit einem Excimerlaser ( $\lambda = 308 \text{ nm}$ ) ebenfalls erfolgreich durchgeführt. Aus der Breite der XRD Signale kann die Größe der Kristallkörner mit ca. 35 nm abgeschätzt werden, so dass eine sub-100 nm Strukturierung prinzipiell möglich ist.



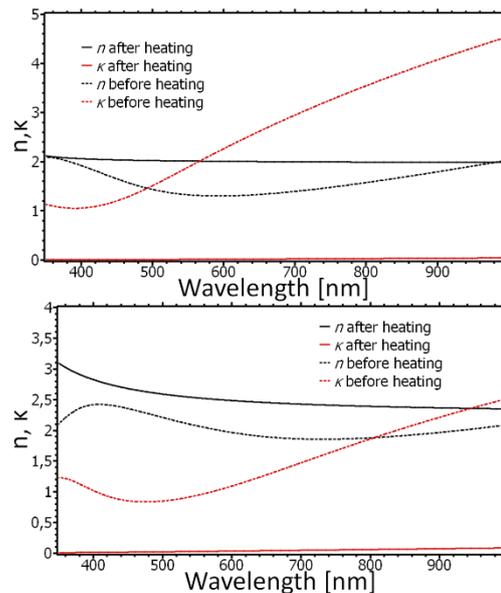
**Abb. 2** Komplexer Brechungsindex von ITO vor und nach thermischer Bearbeitung (oben). Die XRD Messung zeigt Eigenschaften einer polykristallinen Schicht nach der Umwandlung (unten).

Die optischen Parameter von TiN und ZrN weisen ebenfalls metallische Eigenschaften auf und können bereits durch die Deposition beeinflusst werden (z.B. Gasfluss und Energie des Stickstoffplasmas, oder Substrattemperatur). Bei ZrN existieren zudem nicht-stöchiometrische Varianten  $Zr_xN_y$ , die dielektrische Eigenschaften zeigen [3]. Allerdings findet eine Umwandlung erst bei Temperaturen ab  $850^\circ\text{C}$  statt, was diesen Ansatz in der praktischen Umsetzung recht schwierig macht.



**Abb. 3** Die Analyse durch EDX Spektroskopie zeigt die Umwandlung der Nitridschicht (unten) in eine Oxidschicht (oben). Das Stickstoff-Signal wird durch ein Sauerstoff-Signal ersetzt.

Eine attraktive Alternative hierzu ist die selektive Oxidation der Dünnschichten zu  $ZrO_2$ , das ein hochtransparentes Dielektrikum ist. Der Oxidationsschritt kann thermisch in einer Sauerstoffatmosphäre, in einem  $O_2$  Plasma oder nasschemisch erfolgen. Die lokale Umwandlung ist durch Verwendung von Kurzpulslasern oder einer Lithographiemaske umsetzbar. Die erfolgte Oxidation wird durch die EDX Messungen in Abb. 3 bestätigt, eine Umwandlung in ein dielektrisches Oxid ist auch für weitere Materialien möglich, wie es in Abb. 4 neben  $ZrN/ZrO_2$  zusätzlich für  $TiN/TiO_2$  gezeigt wird.



**Abb. 4** Komplexer Brechungsindex für  $TiN/TiO_2$  (unten) und  $ZrN/ZrO_2$  (oben), jeweils vor und nach der thermischen Bearbeitung in  $O_2$  Atmosphäre.

#### 4 Danksagung

Wir bedanken uns für Möglichkeit zur Excimerlaserbearbeitung am IFNANO, Göttingen, für die XRD Messungen in der AG Aliff, TU Darmstadt und die EDX Messungen am IfW, Universität Kassel.

#### Literatur

- [1] Naik, G. V.; Shalaev, V. M.; Boltasseva, A. "Alternative Plasmonic Materials: Beyond Gold and Silver." *Advanced Materials*, 25 (24), S. 3264–3294 (2013)
- [2] Stroescu, H.; Anastasescu, M.; Preda, S. et al., "Influence of Thermal Treatment in  $N_2$  Atmosphere on Chemical, Microstructural and Optical Properties of Indium Tin Oxide and Nitrogen Doped Indium Tin Oxide Rf-Sputtered Thin Films." *Thin Solid Films*, 541, S. 121–126 (2013)
- [3] Camelio, S.; Girardeau, T.; Pichon, L. et al. "Transformation of the Semi-Transparent into the Metallic Phase of Zirconium Nitride Compounds by Implantation at Controlled Temperature: The Evolution of the Optical Properties." *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 2 (5), S. 442–448 (2000)