

05;07

## **Влияние плотности ионного тока на формирование наночастиц металла в диэлектрике при имплантации**

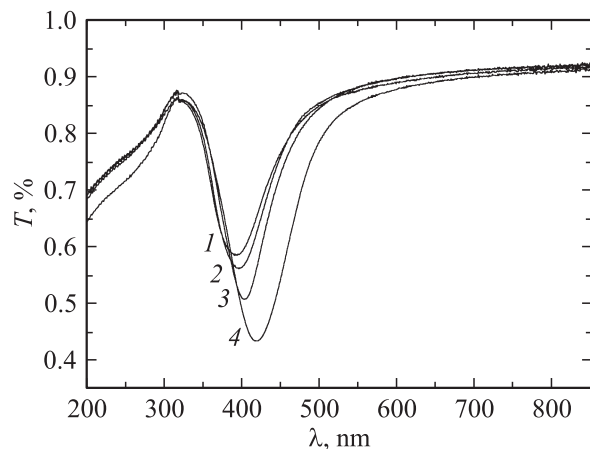
© А.Л. Степанов, В.Н. Попок

Институт физики I, Технический университет Аахена, Германия  
Казанский физико-технический институт, Казань, Россия  
Университет Гётеборга и Технический университет Чалмерса,  
Гётеборг, Швеция  
E-mail: popok@fy.chalmers.se

Поступило в Редакцию 2 июня 2003 г.

Методами оптической спектроскопии и атомно-силовой микроскопии исследовано влияние плотности ионного тока в интервале  $4\text{--}15\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$  на формирование в приповерхностном слое  $\text{SiO}_2$  наночастиц металла, полученных имплантацией ионов  $\text{Ag}^+$  энергией  $30\ \text{keV}$  и дозой  $5 \cdot 10^{16}\ \text{cm}^{-2}$ . Обнаружено, что использование более высоких значений плотности тока в ионном пучке ведет к увеличению размеров наночастиц в результате разогрева стеклянной подложки и роста диффузионной подвижности атомов серебра, что позволяет говорить о возможности контроля размеров наночастиц в диэлектрике путем варьирования плотности ионного тока при имплантации.

Ионная имплантация является одним из технологичных и эффективных методов введения примеси в твердое тело, в частности получения композиционных материалов на основе диэлектриков, содержащих металлические наночастицы (НЧ) [1]. Такие материалы являются перспективными для применения в ультрабыстрых нелинейно-оптических устройствах, например, для времен лазерного воздействия порядка пико или фемтосекунд [2,3]. Синтез НЧ в диэлектриках методом имплантации — сложный процесс, зависящий от множества параметров: энергии, дозы, типа ионов и матрицы диэлектрика [4]. Недавно было показано, что температура облучаемой подложки также является одним из существенных факторов, влияющих на размеры и распределение НЧ [5–8]. Настоящее исследование направлено на изучение влияния еще одного параметра имплантации (плотности тока в ионном пучке) на образование НЧ.



**Рис. 1.** Спектры поглощения  $\text{SiO}_2$ , имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$  при различных плотностях ионного тока 4 (1), 8 (2), 12 (3) и 15 (4)  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

В качестве подложки для получения композиционного материала было использовано силикатное стекло  $\text{SiO}_2$  (Heraeus). Имплантация проводилась ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 30 keV и дозой  $5 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$  при плотности тока в ионном пучке от 4 до  $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  в вакууме  $10^{-5}$  Торр на имплантаторе ИЛУ-3 при комнатной температуре подложки на начальной стадии облучения. Оптические свойства композиционных слоев  $\text{Ag}:\text{SiO}_2$  исследовались методом оптической абсорбционной спектроскопии на двухлучевом спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 19. Морфология поверхностей облученных стекол получена с помощью сканирующего зондового микроскопа National Instruments Dimension 3000, работавшего в режиме атомно-силовой микроскопии (АСМ) в так называемой tapping mode.

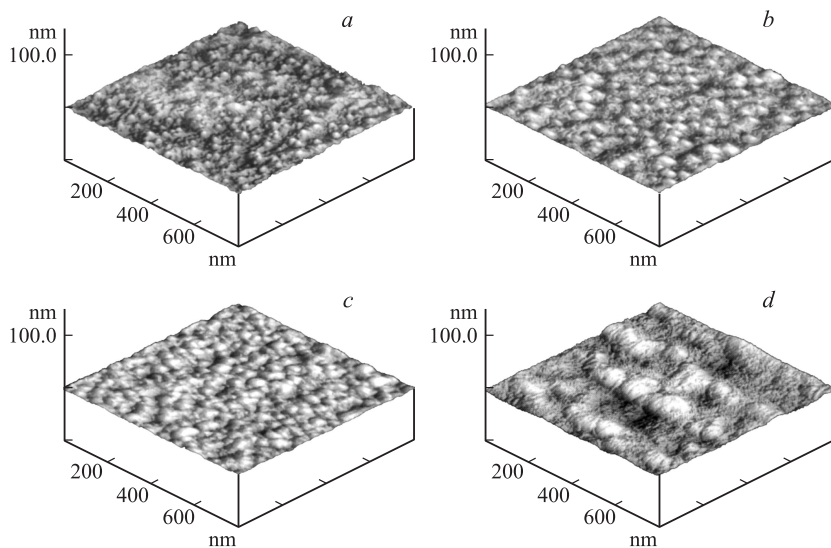
На рис. 1 приведены спектры оптического пропускания синтезированных композиционных слоев  $\text{Ag}:\text{SiO}_2$ . Из рисунка видно, что все образцы характеризуются селективным поглощением в видимой области спектра, которое указывает на образование в стекле НЧ серебра и обусловлено явлением плазменного поляритонного резонанса для данных частиц [9]. Полученные спектры являются типичными для НЧ серебра в  $\text{SiO}_2$ , а смещение резонансной полосы в длинноволновую область спектра с ростом плотности ионного тока можно трактовать,

как увеличение НЧ по размерам, а также более эффективное агрегирование внедренных в стекло атомов серебра [9].

Проведенное ранее моделирование профилей распределения имплантированного серебра по глубине с помощью компьютерного алгоритма DYNA [10] показало, что продолжительное облучение (дозы  $\geq 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) приводит к смещению максимума распределения концентрации Ag к поверхности  $\text{SiO}_2$  (глубина  $\sim 10 \text{ nm}$ ) при монотонном уменьшении концентрации металла в глубь образца. Эффективное накопление атомов серебра и превышение предела растворимости металла способствует интенсивному зарождению и росту НЧ непосредственно вблизи поверхности стекла. Необходимо также отметить, что при высокодозовой имплантации существенным становится эффект распыления поверхности. Оценочные расчеты показывают, что для описываемого эксперимента толщина распыляемого слоя стекла составляет несколько десятков нанометров [1], и в таких условиях можно ожидать обнажение НЧ металла на поверхности диэлектрика. Действительно, ранее было показано, что при низкоэнергетичной ( $< 60 \text{ keV}$ ) высокодозовой имплантации ионов  $\text{Fe}^+$  в  $\text{SiO}_2$  [11],  $\text{Ag}^+$  в  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [12,13] и в натриево-кальциевое стекло [14], а также ионов  $\text{Cu}^+$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [15] формирование НЧ сопровождается появлением полусферических выступов на поверхности диэлектрика.

Полученные АСМ изображения поверхности  $\text{SiO}_2$  после имплантации ионов  $\text{Ag}^+$  приведены на рис. 2. В отличие от ровной поверхности изначального стекла, морфология всех имплантированных образцов характеризуется наличием полусферических образований, как результат частичного „выхода“ сферических НЧ на поверхность при распылении стекла. Таким образом, возникает методическая возможность для качественной оценки размеров наиболее крупных НЧ, синтезируемых в приповерхностном слое. Как видно из рис. 2, проявляется отчетливая закономерность, при которой размер полусфер заметно увеличивается для стекол, имплантированных при более высокой плотности тока в ионном пучке. Как следует из сопоставления результатов, приведенных на рис. 1 и 2, при повышении плотности ионного тока изменение оптических спектров (смещение в длинноволновую область и увеличение поглощения) происходит синфазно с увеличением размеров выступов на АСМ-изображениях, т.е. с укрупнением НЧ.

Наиболее вероятной причиной увеличения размеров НЧ серебра в исследуемых образцах является повышение температуры стекла при



**Рис. 2.** АСМ изображения поверхности  $\text{SiO}_2$ , имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$  при различных плотностях ионного тока: *a* — 4; *b* — 8; *c* — 12; *d* —  $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

имплантации. Ранее было экспериментально показано [6], что при имплантации ионов  $\text{Ag}^+$  с энергией 60 keV и дозой  $4 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$  при относительно невысокой плотности ионного тока  $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  в силикатные стекла, предварительно нагретые до температур от 20 до  $60^\circ\text{C}$ , более крупные по размерам НЧ серебра формируются в более „горячих“ образцах. Теоретическое моделирование, представленное в [8], свидетельствует об увеличении коэффициента диффузии атомов серебра в стекле, как минимум, на 3 порядка величины при увеличении температуры облучаемой матрицы с 20 до  $100^\circ\text{C}$ . В целом процесс синтеза НЧ может быть разделен по времени на этапы внедрения ускоренных ионов, их диффузии, зарождения и роста НЧ. В нашем случае в начальный момент имплантации все образцы находились в равных условиях, т.е. при комнатной температуре. Отличающиеся значения плотности ионного тока приводят к различной скорости поступления ионов в мишень и притока энергии, которая трансформируется в разогрев стекла. Таким образом, скорость нагревания (градиент температуры) и температура стекла, несомненно, выше при облучении

в условиях более высокой плотности ионного тока. По проведенным оценкам, увеличение плотности тока в ионном пучке с 4 до  $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  в нашем случае может вызывать рост температуры образца в приповерхностном слое до  $\sim 80\text{--}100^\circ\text{C}$ . Сопоставляя эту температуру с данными, приведенными в [6,8], можно с уверенностью говорить о температурно-ускоренной диффузии металла в стекле в условиях имплантации при повышенной плотности ионного тока. При более высокой температуре матрицы стекла и градиенте температуры в ней, растет диффузионная подвижность атомов серебра, что ведет к их более эффективному стоку на сформировавшиеся зародыши, в результате чего происходит укрупнение НЧ (диффузионный рост). При этом меньшее количество внедренных атомов серебра в „горячей“ матрице остаются не присоединенными к НЧ, т.е. диспергированными в имплантированном слое, по сравнению с „холодными“ образцами. Кроме того, возникают условия для укрупнения НЧ за счет механизма оствальдовского созревания, при котором мелкие зародыши, обладая пониженной точкой плавления, диссоциируют на атомы, и освободившийся материал идет на укрупнение иных НЧ, что также сопровождается уменьшением общего числа НЧ. Очевидно, что в условиях имплантации, использованных в данной серии экспериментов, температура матрицы не достигает такой величины, при которой бы происходил эффективный диффузионный отток внедренных атомов серебра из имплантированного слоя в глубь подложки.

Таким образом, установлено, что использование высоких плотностей ионного тока при имплантации стекла ионами  $\text{Ag}^+$  ведет к увеличению размеров НЧ металла вплоть до их агрегирования, вероятнее всего, как результат разогрева подложки и увеличения диффузионной подвижности атомов серебра. Этот эффект позволяет говорить о возможности получения композиционных материалов с контролируемыми размерами НЧ металла в приповерхностной области путем варьирования плотности ионного тока при имплантации.

А.Л. Степанов выражает признательность за финансовую поддержку научному фонду имени Александра Гумбольдта (Германия) и программе Государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (проект № НШ 1904.2003.2). В.Н. Попок благодарит за поддержку исследований Шведский научно-исследовательский совет (проект № 621–2002–5387).

Авторы также признательны В.Ф. Валееву и В.И. Нуждину за помощь в проведении ионной имплантации

## Список литературы

- [1] *Stepanov A.L., Hole D.E.* // Recent. Res. Devel. Applied Phys. 2002. V. 5. P. 1–26.
- [2] *Ricard D.* In: Nonlinear optical materials: principles and applications. Amsterdam: IOS Press, 1995.
- [3] *Степанов А.Л., Хайбуллин И.Б., Таунсенд П., Холл Д., Бухараев А.А.* Способ получения нелинейно-оптического материала. Патент РФ 2156490, 2000.
- [4] *Townsend P.D., Chandler P.J., Zhang L.* Optical effects of ion implantation. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
- [5] *Степанов А.Л., Попок В.Н., Холл Д.Е.* // Физ. хим. стекла. 2002. Т. 28. № 3. С. 131–138.
- [6] *Степанов А.Л., Холл Д.Е., Попок В.Н.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. № 13. С. 57–63.
- [7] *Степанов А.Л.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. № 20. С. 39–45.
- [8] *Stepanov A.L., Hole D.E., Townsend P.D.* // J. Non-Crystal Sol. 1999. V. 260. P. 65–74.
- [9] *Kreibig U., Vollmer M.* Optical properties of metal clusters. Berlin: Springer, 1995.
- [10] *Степанов А.Л., Жихарев В.А., Хайбуллин И.Б.* // ФТТ. 2001. Т. 43. № 4. С. 733–739.
- [11] *Bukharaev A.A., Janduganov V.M., Samarsky E.A., Berdunov N.V.* // Appl. Surf. Sci. 1996. V. 103. P. 49–54.
- [12] *Pham M.T., Matz W., Seifarth H.* // Anal. Chim. Acta. 1997. V. 350. P. 209–220.
- [13] *Steiner G., Pham M.T., Kuhne Ch., Salzer R.* // Fresenius J. Anal. Chem. 1998. V. 362. P. 9–14.
- [14] *Степанов А.Л., Попок В.Н., Холл Д.Е., Бухараев А.А.* // ФТТ. 2001. Т. 43. № 11. С. 2100–2106.
- [15] *Stepanov A.L., Popok V.N., Hole D.E., Khaibullin I.B.* // Appl. Phys. A. 2002. V. 74. P. 441–446.