

08;09.4

Формирование периодических дифракционных плазмонных наноструктур с имплантированными наночастицами меди методом локального ионного травления кварцевого стекла

© Т.С. Кавецкий, М.Ф. Галяутдинов, В.Ф. Валеев, В.И. Нуждин,
Ю.Н. Осин, А.Б. Евлюхин, А.Л. Степанов

Дрогобычский государственный педагогический университет
им. Ивана Франко, Украина
Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского РАН, Россия
Казанский федеральный университет, Россия
Камская государственная инженерно-экономическая академия,
Набережные Челны, Россия
E-mail: kavetskyu@yahoo.com

Поступило в Редакцию 1 февраля 2013 г.

Проведена низкоэнергетическая имплантация ионами Cu^+ с энергией 40 keV при дозе $7.5 \cdot 10^{16}$ ион/см² и плотности тока в ионном пучке $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ кварцевого стекла через поверхностную металлическую проволочную маску с квадратными отверстиями $\sim 40 \mu\text{m}$. Было установлено образование наночастиц меди в стекле по появлению характеристического плазмонного оптического поглощения и регистрацией частиц на атомно-силовом микроскопе. Формирование периодических поверхностных микроструктур при локальном травлении кварцевого стекла во время имплантации наблюдалось с помощью сканирующего электронного микроскопа. Эффективность функционирования дифракционного оптического плазмонного элемента на микроструктурах кварцевого стекла с металлическими наночастицами меди показана при его зондировании излучением гелий-неонового лазера.

Композиционные микроструктурированные материалы на основе оптически прозрачных диэлектриков, содержащие наноразмерные элементы, являются перспективными с точки зрения их применения в качестве оптических дифракционных элементов и фотонных кристаллов, а современный раздел физики, изучающий подобные явления, называ-

ется дифракционная нанофотоника [1]. Наноразмерными элементами в подобных дифракционных материалах могут служить металлические наночастицы, в частности благородных металлов [2]. Коллективное возбуждение электронов проводимости в таких наночастицах (поверхностный плазмонный резонанс — ППР) под действием электромагнитной волны света и вызванное резонансное усиление локального поля существенно модифицируют диэлектрические константы эффективных сред на различных частотах света [3,4]. В настоящей работе для синтеза наночастиц меди в диэлектрике предлагается использовать метод ионной имплантации, успешно зарекомендовавший себя на практике [5].

С целью создания дифракционного элемента предлагается проводить низкоэнергетическую ионную имплантацию диэлектрика (SiO_2) через поверхностную проволочную металлическую маску с отверстиями микронного размера, которая позволяет, используя эффект локального ионного распыления, создавать на поверхности стекла упорядоченные двумерные микроструктуры. Эффективность поверхностного ионного распыления металлических, полупроводниковых и диэлектрических слоев через литографически приготовленные полимерные маски различных типов или маски, получаемые однослойным осаждением полимерных или стеклянных сфер на поверхности облучаемого материала, была продемонстрирована ранее, например в работах [6,7].

Для получения структурированного композиционного материала была использована подложка кварцевого стекла (Heraeus). Имплантация проводилась ионами Cu^+ с энергией 40 keV при дозе облучения $7.5 \cdot 10^{16} \text{ ion/cm}^2$ и фиксированной плотности тока в ионном пучке $5 \mu\text{A/cm}^2$ на ионном ускорителе ИЛУ-3 (КФТИ КазНЦ РАН). В настоящем исследовании для формирования имплантацией периодических микроструктур на SiO_2 накладывались никелевые проволочные маски с квадратными отверстиями $\sim 40 \mu\text{m}$. Спектры оптического пропускания были измерены на однолучевом спектрофотометре Avantes 2048. Локальная морфология облучаемой поверхности стекла была исследована методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактной моде с помощью нанолaborатории Интегра-Аура в Университете Гетеборга, Швеция. Анализ микроструктур поверхности стекла осуществлялся на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Zeiss EVO 50 XVP.

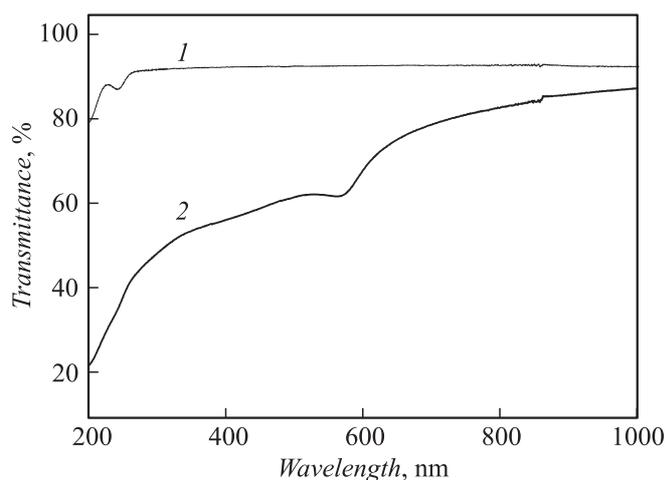


Рис. 1. Спектры оптического пропускания необлученного (1) и имплантированного ионами меди (2) кварцевого стекла SiO_2 .

Ранее проведенное моделирование профилей распределения имплантированной меди в SiO_2 по глубине с помощью компьютерного алгоритма DINA [8], учитывающего динамическое изменение фазового состава мишени и распыление облучаемой поверхности, показало, что в начальный момент облучения происходит накопление атомов меди с максимумом распределения концентрации на глубине ~ 30 nm. Однако продолжительное облучение приводит к смещению этого максимума к поверхности, что вызывает формирование наиболее крупных наночастиц вблизи и на поверхности стекла, тогда как мелкие залегают в глубине. При этом общая толщина имплантированного слоя составляет около 40 nm [8].

На рис. 1 приведены спектры линейного оптического пропускания для исходного SiO_2 , а также имплантированного ионами меди. В отличие от исходной матрицы SiO_2 , имплантированный образец $\text{Cu}:\text{SiO}_2$ характеризуется присутствием в видимой области спектра селективной полосы поглощения с максимумом $\sim 590-595$ nm. Данная полоса указывает на формирование в SiO_2 наночастиц, наличие которой обусловлено проявлением эффекта ППР в металлических наночастицах,

что также подтверждается расчетными спектрами Ми-резонансов [3,4]. Отметим, что в настоящем эксперименте ППР-полоса наночастиц меди в данном спектральном диапазоне наблюдается подобно тому, как это происходит при формировании наночастиц в стекле SiO_2 при имплантации без наличия на его поверхности металлической маски [9].

АСМ-изображение поверхности SiO_2 в области стекла, не покрытого сеткой, после имплантации ионами меди приведено на рис. 2, *a*. Морфология поверхности, в отличие от необлученного стекла, характеризуется наличием полусферических образований, как результат частичного обнажения сферических наночастиц меди на поверхности, со средним размером 5–10 nm, аналогично тому, как это наблюдается в случае низкоэнергетической имплантации стекол ионами серебра [10]. Формирование наночастиц меди данного размера на имплантированной поверхности согласуется с появлением в оптическом спектре ППР-поглощения (рис. 1).

Поверхностные микроstructures на имплантированном ионами меди через маску SiO_2 , наблюдаемые на СЭМ, приведены на рис. 2, *b*. Как видно из рисунка, вся поверхность образца представляет собой упорядоченную решетку с ячейками размером $40 \mu\text{m}$, сформированными вследствие ионного травления кварцевого стекла. При этом квадратная область ячеек представляет собой ионно-модифицированный SiO_2 , т.е. структуру $\text{Cu} : \text{SiO}_2$ с наночастицами меди, характеризуемыми плазмонным поглощением, а стенки решеток состоят из немодифицированного кварцевого стекла. Поскольку, как это было показано ранее [11], имплантация ионами металла стекла, в частности ионами меди, приводит к увеличению его показателя преломления вплоть до ~ 1.7 – 1.9 для видимой области спектра (особенно на частотах ППР наночастиц), то очевидно, что в результате проведения в эксперименте имплантации кварцевого стекла через маску формируется микроstructure с фазовым контрастным периодическим распределением оптических констант среды между ячейками решетки и ее стенками с показателем преломления $n_{\text{SiO}_2} = 1.5$. Поэтому синтезированная микроstructure может быть использована на практике в качестве двумерного фотонного кристалла [1] или эффективного оптического дифракционного элемента с металлическими наночастицами [2]. Как иллюстрация формирования оптического дифракционного элемента, на рис. 3 приведено изображение оптической дифракции, полученное на отражение от синтезирован-

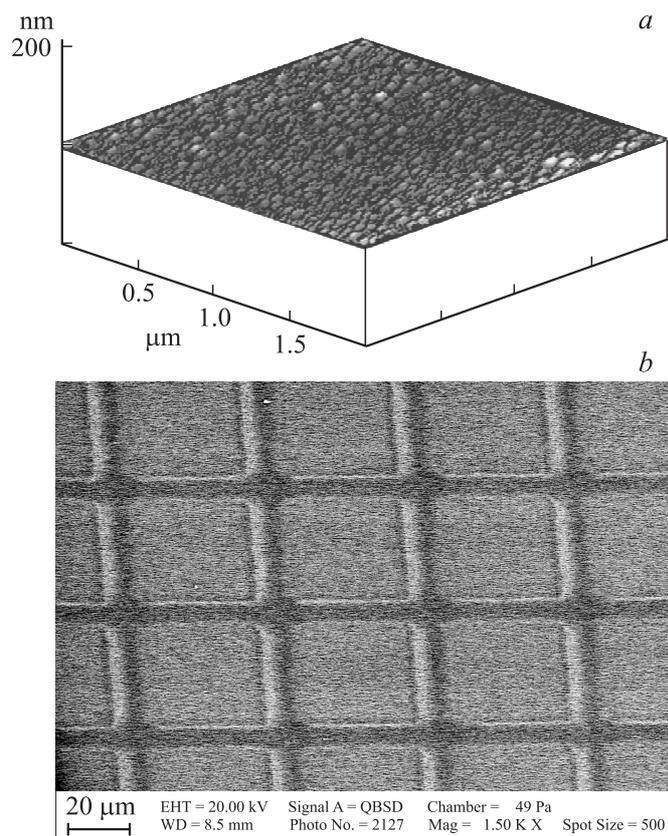


Рис. 2. *a* — АСМ-изображение поверхности кварцевого стекла SiO_2 после имплантации ионами меди в области стекла, не покрытого сеткой; *b* — изображение, полученное на сканирующем электронном микроскопе, микроструктурированного кварцевого стекла SiO_2 , имплантированного ионами меди через поверхностную маску.

ных имплантацией микроструктур при облучении его гелий-неоновым лазером на длине волны 632.8 nm.

Таким образом, в работе продемонстрирована новая методика создания двумерного фотонного кристалла или оптического дифракционного

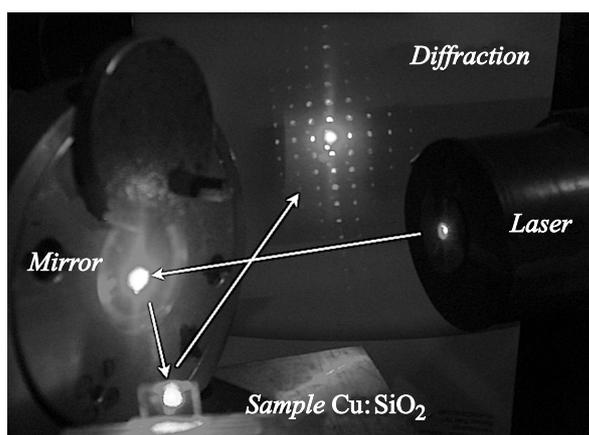


Рис. 3. Изображение дифракционного рассеяния, полученное на отражение от микроструктурированного кварцевого стекла SiO_2 с ионно-синтезированными наночастицами меди, при зондировании гелий-неоновым лазером.

элемента при низкоэнергетической ионной имплантации кварцевого стекла через металлическую маску. В результате получены микроструктуры, фазовый контраст в которых обеспечивается имплантированными областями, содержащими наночастицы меди, обладающие плазмонным поглощением. Подобные структуры могут эффективно применяться на практике в элементах оптической коммутации для введения в пленочные волноводы лазерного излучения, для исследования и оптического контроля за напряжениями деформаций поверхности твердого тела методом муаровых картин, как температурный сенсор при стационарном или импульсном нагреве материалов в агрессивных средах и др.

Данная работа была поддержана РФФИ (№ 11-02-90420-Украина и № 11-02-91341-Германия, № 12-02-00528_a и 12-02-97029_p_Поволжье), ГФФИ Украины (№ Ф40.2/019) и НИР КФУ 13-56.

А.Л. Степанов выражает благодарность Немецким научным фондам им. Александра фон Гумбольдта, DFG и DAAD. Авторы выражают благодарность В.Н. Попку за помощь в проведении АСМ-измерений.

Список литературы

- [1] Дифракционная нанофотоника / Под ред. Сойфера В.А. М.: Физматлит, 2011.
- [2] *Fleming L.A.H., Wackerow S., Hourd A.C., Gillespie W.A., Seifert G., Abdolvand A.* // Opt. Express. 2012. V. 20. P. 22 579–22 584.
- [3] *Stepanov A.L.* Ion-synthesis of metal nanoparticles and their optical properties. New York: Nova Sci. Publ., 2011.
- [4] *Kreibig U., Vollmer M.* Optical properties of metal clusters. Berlin: Springer-Verlag, 1995.
- [5] *Stepanov A.L., Kreibig U., Hole D.E., Khaibullin I.B.* // Nucl. Meth. Phys. Res. B. 2001. V. 178. P. 120–125.
- [6] *Glass G.A., Dias J.F., Dymnikov A.D., Rout B.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2008. V. 266. P. 3330–3331.
- [7] *Perotto G., Bello V., Cesca T., Mattei G., Mazzoldi P., Pellegrini G., Scian C.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2010. V. 268. P. 3211–3214.
- [8] *Степанов А.Л., Жихарев В.А., Хайбуллин И.Б.* // ФТТ. 2001. Т. 43. В. 4. С. 733–738.
- [9] *Ganeev R.A., Rysanyansky A.I., Stepanov A.L., Usmanov T.* // Phys. Stat. Sol. B. 2003. V. 238. P. R5–R7.
- [10] *Stepanov A.L., Popok V.N.* // Surf. Sci. 2003. V. 566. P. 1250–1254.
- [11] *Townsend P.D., Chandler P.J., Zhang L.* Optical effects of ion implantation. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.