

06;07

Синтез наночастиц меди в сапфире методом ионной имплантации

© А.Л. Степанов

Институт физики 1, Технический университет Аахена,
52056, Аахен, Германия

Казанский физико-технический институт РАН
E-mail: anstep@dionis.kfti.knc.ru

Поступило в Редакцию 25 апреля 2002 г.

Исследовались композиционные слои на основе сапфира, имплантированного ионами Cu^+ энергией 40 keV и дозой $1.0 \cdot 10^{17}$ ион/см² при различных плотностях тока в ионном пучке от 2.5 до 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Анализ композиционных структур осуществлялся методом обратного резерфордовского рассеяния и измерением спектров оптического отражения. По появлению в спектрах полос оптического плазменного резонанса установлено, что ионная имплантация позволяет синтезировать в приповерхностной области диэлектрика наночастицы меди.

Композиционные материалы на основе диэлектриков, содержащих металлические наночастицы (МН), являются перспективными с точки зрения их применения в оптоэлектронике. Примером оптоэлектронного устройства может служить прототип интегральной электронной микросхемы или чипа, в котором в качестве соединительных элементов вместо проводников электрического тока используются оптические волноводы, а передача сигналом осуществляется светом [1]. В качестве оптических волноводов предлагается использовать слои синтетического сапфира (Al_2O_3), нанесенные на полупроводниковые подложки. В слое сапфира формируются оптические приемники, которые конвертируют электрические сигналы в световые. Световой сигнал фокусируется в сапфировом волноводе с помощью миниатюрного лазера и разводится по микросхеме до высокоскоростного фотоприемника, конвертирующего поток фотонов в поток электронов. Предполагается, что использование оптических волноводов вместо металлических проводников позволит в 100 раз ускорить передачу данных и, главное, значительно снизить потребление энергии при применении в конструкциях чипов диэлектриков (сапфира) вместо полупроводников [1]. Прототипы инте-

гральных оптоэлектронных чипов, созданные к настоящему времени, в состоянии управлять потоками данных со скоростью до 1 Gbit/s с дальнейшей перспективой увеличения скорости коммутации до 5 Gbit/s.

Одними из ключевых элементов в волноводном диэлектрическом проводнике являются нелинейно-оптические переключатели, обеспечивающие преобразование сигнала при коротких временах лазерного воздействия порядка пико- или фемтосекунд. Как известно [2,3], диэлектрики, содержащие МН, синтезированные ионной имплантацией (ИИ), проявляют гигантские значения нелинейной кубической восприимчивости для указанных времен воздействия, поэтому могут успешно быть использованы для интегрированных оптоэлектронных устройств.

В практике ионной имплантации для различных целей успешно реализованы синтезы МН в различных стеклах и ионных кристаллах, в частности в сапфировой подложке. В таблице представлен обзор имеющихся публикаций с перечнем типа МН и условий их получения в Al_2O_3 непосредственно методом ИИ без дополнительных постимплантационных вспомогательных обработок, таких, например, как термический или лазерный отжиг. Следует заметить, что с точки зрения эффективности проявления нелинейно-оптических свойств наночастицами предпочтительными являются благородные металлы, а преобладающим среди них медь [4]. Однако, как видно из приведенной таблицы, к настоящему времени на практике синтез наночастиц меди в объеме Al_2O_3 реализован не был. Поэтому цель настоящего исследования заключается в экспериментальной проверке принципиальной возможности формирования композиционных материалов посредством синтеза наночастиц меди методом ИИ в сапфировой подложке. Нельзя не отметить, что облучения сапфира ионами меди ранее проводились, но применение высокоэнергетичной ИИ (130 keV–2.1 MeV) к зарождению частиц меди не приводило, а последующая термическая обработка вызывала образование наночастиц оксидов меди [16,17], поэтому эти работы не включены в таблицу. В настоящем исследовании для решения задачи по формированию МН была использована низкоэнергетичная (< 100 keV) ИИ.

Для получения композиционного материала в качестве подложки был использован Al_2O_3 , характеризующийся оптической прозрачностью в широком спектральном диапазоне $\sim 220\text{--}900\text{ nm}$. Имплантация проводилась ионами Cu^+ с энергией 40 keV, дозой $1.0 \cdot 10^{17}\text{ ion/cm}^2$ при плотности тока в ионном пучке от 2.5 до $10\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ в контролируемом

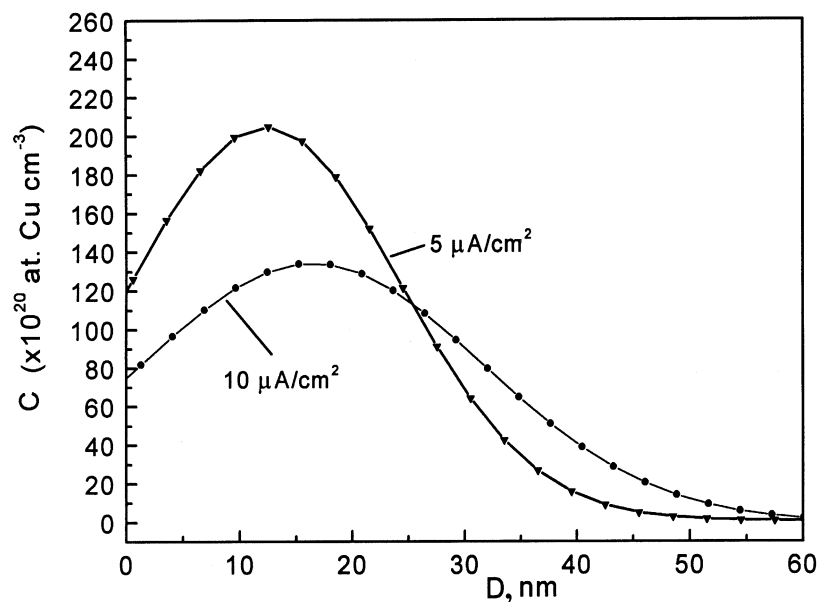


Рис. 1. Профили распределения по глубине имплантированных в Al_2O_3 ионов меди для различных плотностей тока в ионном пучке, полученные из измерений методом резерфордовского обратного рассеяния. Доза 10^{17} ion/cm².

вакууме 10^{-5} Torr на импланторе ИЛУ-3 при комнатной температуре. Анализ образцов выполнялся методом резерфордовского обратного рассеяния (RBS) при энергии ионов $^4\text{He}^+$ 2 MeV, полученных на ускорителе Ван де Граафа. Экспериментальные RBS спектры были конвертированы в профили распределения имплантированных ионов меди по глубине Al_2O_3 с помощью компьютерной программы „Data Furnace“. Измерение оптических спектров отражения проводилось на однолучевой оптоволоконной установке Monolight в области от 350 до 800 nm при падении света под углом 90° к поверхности образцов.

В качестве примера на рис. 1 представлены профили распределения по глубине имплантированных ионов меди в приповерхностной области облучаемого сапфира, полученные из RBS измерений. В приведенных распределениях, соответствующих двум значениям ионного тока,

Типы металлических наночастиц и условия их синтеза в Al_2O_3 методом ионной имплантации

Типы металлических наночастиц	Диэлектрическая матрица	Энергия имплантации, keV	Ионная доза, ion/cm^2	Плотность тока, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Температура диэлектрика, К	Авторы							
α -Fe	α - Al_2O_3 [0001]	100	$4 \cdot 10^{16}$ –	–	300	<i>McHargue et al.</i> 1987 [5] 1990 [6] 1998 [7]							
		160	$2 \cdot 10^{17}$		77								
α -Fe	α - Al_2O_3 [0001]	160	$1 \cdot 10^{17}$	2	300	<i>Sklad et al.</i> 1992 [8]							
α -Fe	α - Al_2O_3 поликристалл	60	$2 \cdot 10^{16}$ – $1.2 \cdot 10^{17}$	2	–	<i>Jang et al.</i> 1997 [9]							
α -Fe	α - Al_2O_3	100	$1 \cdot 10^{17}$	3	300	<i>Sakamoto et al.</i> 1999 [10]							
α -Fe	α - Al_2O_3	160	$1 \cdot 10^{17}$ $4 \cdot 10^{17}$	–	–	<i>Monteiro et al.</i> 2002 [11]							
Co	α - Al_2O_3 [0001] [0221] [1120]	150	$5 \cdot 10^{17}$	–	300	<i>Margues et al.</i> 2001 [12]							
							Ag	Al_2O_3	50	5 – $19 \cdot 10^{16}$	1–5	300 77	<i>Rahmani, Townsend.</i> 1989 [13]
Pt	Al_2O_3 [0001]	160	$5 \cdot 10^{16}$	0.4	300	<i>Alves et al.</i> 1999 [15]							

наблюдается максимум концентрации меди вблизи поверхности при дальнейшем монотонном уменьшении доли металла в глубь образца до 60 nm. Особенности и причины формирования такого профиля распределения имплантируемой примеси были объяснены ранее [18] и не являются предметом изучения настоящей работы. Следует только отметить, что наблюдаемое смещение максимума в распределении концентрации примеси в образце, облучаемом при более высоком ионном токе, обуславливается повышением температуры сапфира во время облучения и, как следствие, увеличением диффузионной подвижности меди в объеме диэлектрика.

Превышение концентрацией ионов Cu^+ предела растворимости в Al_2O_3 во время имплантации приводит к зарождению и росту МН. Полагая, что образование наночастиц является результатом последовательного присоединения Cu^0 , нейтрализованных ионов Cu^+ , можно заключить, что рост наночастиц определяется одновременно и коэффициентом диффузии, и локальной концентрацией атомов меди. Если подвижность Cu^0 в матрице стекла не высока, то рост наночастиц будет происходить в основном за счет вновь внедряемых ионов Cu^+ . Поскольку увеличение абсолютной концентрации ионов металла в имплантированном слое происходит в соответствии с профилем распределения примеси по глубине в зависимости от времени ИИ (или от накопления дозы), то процессы зарождения и роста металлических наночастиц также будут являться функцией времени. При этом очевидно, что размеры образующихся на различной глубине металлических частиц оказываются пропорциональны фактору заполнения стекла металлом на той же глубине, т. е. определяются профилем концентрации внедренных ионов. С другой стороны, температура подложки также является решающим фактором, влияющим на зарождение и рост наночастиц. В условиях повышенной температуры и подвижности примесных ионов, следует ожидать формирования более крупных МН.

Экспериментальные оптические спектры отражения, соответствующие имплантации ионов Cu^+ в Al_2O_3 при различных значениях ионного тока, представлены на рис. 2. Широкие селективные спектральные полосы, регистрируемые в видимом спектре, непосредственно указывают на формирование в объеме сапфира наночастиц меди и обусловлены явлением плазменного поляритонного резонанса в МН [19]. Как показано ранее сопоставлением электронно-микроскопических и оптических измерений для металлических частиц, приготовленных различными

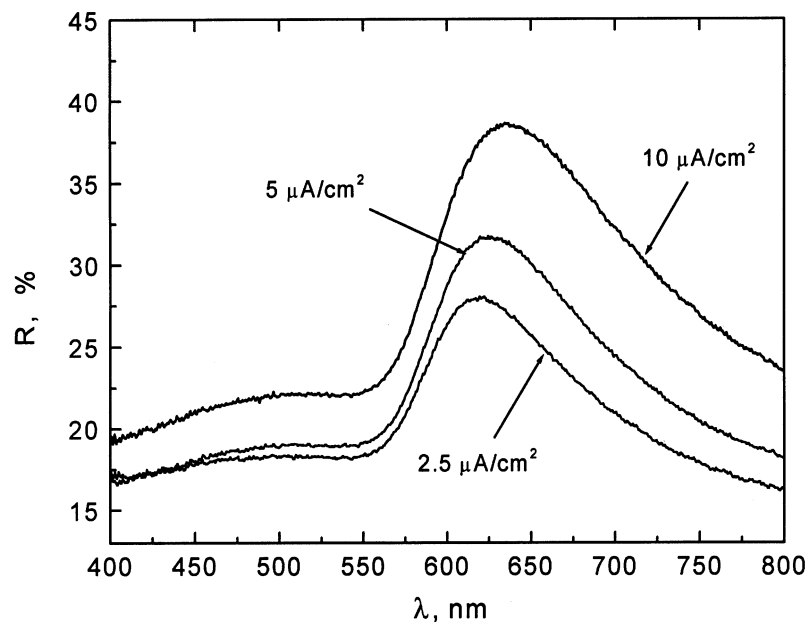


Рис. 2. Экспериментальные оптические спектры отражения (R) подложек Al_2O_3 , имплантированных ионами меди при различных плотностях тока в ионном пучке.

способами, данный оптический резонанс, вызываемый коллективными колебаниями свободных электронов, проявляется в частицах меди в видимом спектральном диапазоне при превышении их радиуса ~ 2 нм и может наблюдаться в МН, достигающих размеров в несколько десятков нанометров [19]. Как видно на рис. 2, с увеличением ионного тока положение спектрального максимума отражения смещается в сторону длинных волн от 620 до 650 нм, а интенсивность увеличивается. Наблюдаемое смещение спектрального положения максимумов в сторону длинных волн и изменение интенсивности показывают в соответствии с оптическими свойствами малых металлических частиц, описываемых электромагнитной теорией Ми (Mie) [20], что повышение ионного тока ведет к увеличению МН по размерам.

Таким образом, в настоящей работе экспериментально продемонстрирована принципиальная возможность синтеза наночастиц меди в объеме сапфировой подложки на глубинах в несколько десятков нанометров, требуемых для миниатюрных оптоэлектронных устройств. Показано, что с изменением величины тока в ионном пучке при ИИ появляется практическая возможность управлять размером синтезируемых МН. Применение метода ИИ для синтеза МН, который активно используется и в полупроводниковой технологии, предполагает снижение общих затрат при изготовлении комбинированных оптоэлектронных микросхем, основанных на композиции сапфира с полупроводником.

В заключение хотелось бы поблагодарить Научный фонд им. Александра Гумбольдта (Германия) за финансовую поддержку А.Л. Степанова в Германии и РФФИ № 00–15–96615.

Выражаю мою признательность В.Ф. Валееву и Р.И. Хайбуллину за помощь в проведении ионной имплантации, а также V. Hnatowicz и A. Mackova (Czech Academy of Science) за измерения RBS спектров.

Список литературы

- [1] Prieto A., Andreou A. // Analog. Integr. Circ. Sig. Proc. 2002. V. 30. P. 87–90.
- [2] Степанов А.Л., Хайбуллин И.Б., Таунсенд П., Холл Д., Бухарев А.А. // Способ получения нелинейно-оптического материала. Патент РФ 2156490, 2000.
- [3] Olivares J., Requejo-Isidro J., del Coso R., de Nalda R., Solis J., Afonso C.N., Stepanov A.L., Hole D., Townsend P.D., Naudon A. // J. Appl. Phys. 2001. V 90. P. 1064–1066.
- [4] Haglund Jr.R.F., Yang L., Magruder III R.H., Wittig J.E., Zuhr R.A., Yang L., Dorsinville R., Alfano R.R. // Nucl. Instr. Meth. B. 1994. V. 91. P. 493–504.
- [5] McHargue C.J., Farlow G.C., Sklad P.S., White C.W., Perez A., Kornilios N., Marest G. // Nucl. Instr. Meth. 1987. V. 19–20B. P. 813–821.
- [6] McHargue C.J., Sklad P.S., White C.W. // Nucl. Instr. Meth. 1990. V. 46B. P. 79–88.
- [7] McHargue C.J., Ren S.X., Hunn J.D. // Mat. Sci. Eng. 1998. V. 253A. P. 1–7.
- [8] Sklad P.S., McHargue C.J., White C.W., Farlow G.C. // J. Mat. Sci. 1992. V. 27. P. 5895–5904.
- [9] Jang H.-G., Kim H.-B., Joo J.-H., Whang C.-N., Kim H.-K., Moon D.-W., Woo J.J., Kim S.-O. // Nucl. Instr. Meth. 1997. V. 124B. P. 528–532.

- [10] *Sakamoto I., Honda S., Tanoue H., Hayashi N., Yamane H.* // Nucl. Instr. Meth. 1999. V. 148B. P. 1039–1043.
- [11] *Monteiro T., Boemare C., Saares M.J., Alves E., Marques C., McHargue C., Ononye L.C., Allard L.F.* // Nucl. Instr. Meth. 2002. V. B. in press.
- [12] *Marques C., Cruz M.M., da Silva R.C., Alves E.* // Nucl. Instr. Meth. 2001. 175–177 B. P. 500–504.
- [13] *Rahmani M., Townsend P.D.* // Vacuum. 1989. V. 39. P. 1157–1162.
- [14] *Steiner G., Pham M.T., Kuhne C., Salzer R.* // Fresenius J. Anal. Chem. V. 362. P. 9–14.
- [15] *Alves E., da Silva R.C., Conde O., da Silva M.F., Soares J.C.* // Nucl. Instr. Meth. 1999. V. 146B. P. 1049–1051.
- [16] *Farlow G.C., Sklad P.S., White C.W., McHargue C.J.* // J. Mater. Res. 1990. V. 5. P. 1502–1519.
- [17] *Ikeyama M., Nakao S., Tazawa M., Kadono K., Kamada K.* // Nucl. Instr. Meth. 2001. 175–177B. P. 652–657.
- [18] *Степанов А.Л., Жихарев В.И., Хайбуллин И.Б.* // ФТТ. 2001. Т. 43(4). С. 733–738.
- [19] *Kreibig U., Vollmer M.* Optical properties of metal clusters. Berlin: Springer-Verlag, 1995.
- [20] *Борен К., Чафмен Д.* Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986.