

Структура и оптические свойства ZnO с наночастицами серебра

© Н.М. Лядов^{*+}, А.И. Гумаров⁺, Р.Н. Кашапов^{*+}, А.И. Носков^{*}, В.Ф. Валеев^{*}, В.И. Нуждин^{*},
В.В. Базаров^{*}, Р.И. Хайбуллин^{*+}, И.А. Файзрахманов^{*+}

^{*} Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук,
420029 Казань, Россия

⁺ Казанский (Приволжский) федеральный университет,
420008 Казань, Россия

^{*} Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева,
420111 Казань, Россия

E-mail: nik061287@mail.ru

(Получена 30 декабря 2014 г. Принята к печати 3 апреля 2015 г.)

Методом ионно-стимулированного осаждения были синтезированы текстурированные тонкие пленки ZnO с нанокристаллической структурой. По данным рентгеновской дифракции размер кристаллитов составляет ~ 25 нм. Методом имплантации ионов серебра с энергией 30 кэВ в интервале доз $(0.25-1) \cdot 10^{17}$ ион/см² в тонкой приповерхностной области данных пленок сформированы тонкие (~ 15 нм) слои ZnO с наночастицами серебра и изучены их структура и оптические свойства. Получены гистограммы распределения наночастиц по размерам. В зависимости от дозы имплантации ионов серебра средний размер наночастиц серебра меняется от 0.5 до 1.5–2 нм. Оптическое пропускание образцов в видимой и ближней УФ области увеличивается с ростом дозы имплантации. Рассчитаны спектральные зависимости коэффициента поглощения имплантированных пленок с использованием модели поглощающая пленка/прозрачная подложка. Установлено, что основные изменения в спектрах оптической плотности происходят в области ~ 380 нм, где основной вклад в поглощение вносят наночастицы серебра диаметром менее 0.75 нм. В данной области спектра поглощение последовательно уменьшается с ростом дозы облучения ионами серебра, что связано с увеличением среднего размера наночастиц серебра. Установлено, что широкие полосы поверхностного плазмонного резонансного поглощения, характерные для синтезированных методом ионной имплантации нанокomпозитных пленок ZnO с наночастицами серебра, обусловлены тем, что размер формирующихся наночастиц не превышает 1.5–2 нм.

1. Введение

ZnO обладает целым набором хорошо сочетающихся между собой свойств, таких как: высокая оптическая прозрачность, наличие пьезо- и фотоэффектов, низкое удельное сопротивление, радиационная стойкость и т.д. Оксид цинка — прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 3.3 эВ и высокой энергией связи экситонного состояния ~ 60 мэВ. Такое удачное сочетание физических параметров применительно к тонким пленкам ZnO делает данный материал перспективным для создания УФ, синих, зеленых и белых светодиодов, оптических и газовых сенсоров, пьезодатчиков, HUD-дисплеев, прозрачных контактов и т.п. Особое внимание в последнее время уделяется синтезу тонких нанокomпозиционных пленок на основе ZnO [1,2], поскольку они позволяют расширить спектр применения данного широкозонного оксидного полупроводника в различных приложениях микро-, опто- и спинтроники.

Оксид цинка изначально имеет электронный тип (n -тип) проводимости с достаточно низким удельным сопротивлением ($\rho \approx 10^{-3}-10^{-4} \Omega \cdot \text{см}$), высокой концентрацией носителей заряда n -типа ($\sim 10^{20}-10^{21} \text{ см}^{-3}$), и относительно низкой подвижностью ($\mu \approx 5-20 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$) [3]. Для получения тонких пленок ZnO n -типа с электрическими параметрами, к которым предъявляются более высокие

требования, в качестве легирующей примеси в основном используют Al [4]. Такие пленки ZnO получили широкое применение в качестве прозрачных электродов в солнечных элементах. Наиболее сложным оказалось получение стабильной дырочной проводимости. Но и здесь имеются определенные успехи [5,6]. Успешное легирование ZnO акцепторными примесями во многом, как оказалось, связано с методиками синтеза, различными условиями осаждения, роста и постростовой обработки [7]. Здесь следует отметить сильную зависимость структуры и физических свойств тонких пленок ZnO от условий синтеза и последующей постростовой обработки [8].

В последнее время повышенный научный и прикладной интерес вызывают структуры на основе широкозонных оксидных полупроводников и диэлектриков (ZnO, Al₂O₃, SiO₂, стекла и т.п.) с наночастицами благородных металлов (Au, Ag, Cu) [9]. Известно, что подобные нанокomпозиционные материалы проявляют линейные и нелинейные оптические эффекты, связанные с коллективным возбуждением электронов проводимости наночастиц металла электромагнитной волной, — поверхностный плазмонный резонанс (ППР) [10]. В условиях резонанса происходит существенное увеличение коэффициента поглощения среды, значительное усиление локальных полей вблизи наночастиц, что в свою очередь может стимулировать или усиливать различные физические процессы, например гигантское усиление комбинационного рассеяния [11], люминесценции [12]

и т.д. С другой стороны, характеристики поглощения в условиях ППР во многом определяются, хотя и не линейно, размерами металлических наночастиц [13]. Это позволяет применять относительно простой и доступный метод оптической фотометрии при исследованиях по синтезу и модификации наночастиц благородных металлов в различных матрицах [14,15].

С точки зрения синтеза МН в приповерхностной области указанных выше материалов метод ионной имплантации (ИИ) является одним из перспективных и востребованных. Успешное формирование наночастиц благородных металлов (Cu, Au) в матрице ZnO методом ИИ уже было реализовано, например в [16,17]. В работе [18] сообщалось о некоторых (предварительных) результатах наших исследований оптических свойств тонких пленок ZnO, имплантированных ионами серебра. Было установлено, что ширина пика поглощения в условиях ППР наночастиц серебра, сформированных методом ИИ в пленках ZnO, заметно больше по сравнению с другими матрицами (SiO₂, Al₂O₃). Были высказаны различные предположения по этому поводу и возникла необходимость в более детальных исследованиях, чтобы установить причину наблюдаемых особенностей. В связи с этим целью данной работы является исследование структурных характеристик тонких пленок ZnO с наночастицами Ag, синтезированными методом ионной имплантации в широком интервале доз, и сопоставление их с наблюдаемыми оптическими свойствами.

2. Методика экспериментов

Тонкие пленки ZnO толщиной 150–200 нм осаждались на кварцевые подложки толщиной 2 мм и кристаллы поваренной соли NaCl (для ПЭМ исследований) методом ионного распыления мишени из Zn (чистота 99,99%) диаметром 100 мм в атмосфере кислорода на оригинальной установке IBAD (ion beam assisted deposition) с ионным источником типа Кауфмана. Ранее данная методика использовалась нами для осаждения тонких алмазоподобных пленок углерода [19], ВТСП пленок [20], BaTiO₃ [21]. В качестве рабочего газа использовался химически чистый Хе. Энергия ионов Хе⁺ составляла 1 кэВ, плотность ионного тока 100 мкА/см². Температура подложки не превышала 50°С.

В процессе отработки режима осаждения пленок ZnO нами было отмечено снижение скорости осаждения с ~7 до 3–4 нм/мин. Как оказалось, это связано с постепенным образованием и ростом специфического микрорельефа на поверхности мишени — конусов (рис. 1). Ранее исследованию механизмов формирования такого рода микрорельефа при распылении металлов было посвящено большое количество работ (см., например, [22]). Мы полагаем, что подобные структурированные поверхности могут представлять прикладной интерес.

Синтез нанокomпозитных слоев с наночастицами серебра был выполнен на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3. Имплантация ионов Ag⁺ с энер-

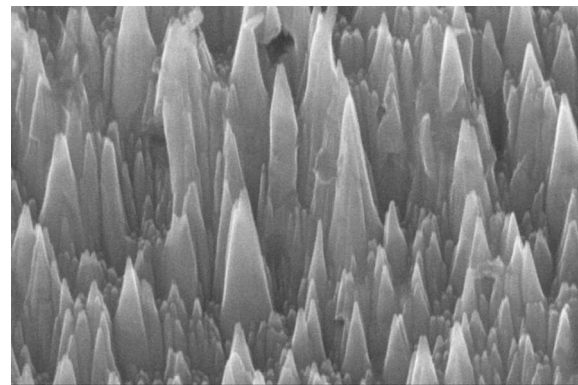


Рис. 1. Образование на поверхности цинковой мишени специфического микрорельефа в виде конусов.

гией 30 кэВ проводилась в широком интервале доз (0,25–1) · 10¹⁷ ион/см². В большинстве экспериментов плотность ионного тока составляла 4 мкА/см². Облучаемый образец крепился на водоохлаждаемом держателе.

Исследования морфологии поверхности, толщины и элементного состава образцов проводились на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) „EVO 50 XVP“ фирмы „Zeiss“ с элементными анализаторами „INCA Energy-350“ и „INCA Wave-500“. Исследования кристаллической структуры и фазового состава проводились на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) „Zeiss Libra 120“ и на рентгеновском диффрактометре „Дрон-7“ с рентгеновским источником CuK_α (0,15406 нм). Оптические измерения были выполнены на спектрофотометре „Hitachi-330“ в области 190–800 нм. По спектрам отражения и пропускания с использованием однослойной модели определялась спектральная зависимость коэффициента поглощения тонких пленок. В связи с этим необходимо сделать следующее замечание. В большинстве работ по формированию нанокomпозиционных слоев с наночастицами благородных металлов методом ИИ в качестве подложек используются пластины достаточно большой толщины. Поскольку толщина синтезируемых слоев (порядка нескольких десятков нанометров) намного меньше длины волны света, интерференционные эффекты малы и при анализе данных оптических измерений можно ограничиться спектром оптического пропускания (оптической плотности) имплантированных образцов. В случае имплантации тонких пленок анализ становится более сложным, поскольку на спектрах отражения и пропускания проявляется интерференция от тонкой пленки. Причем положение интерференционных максимумов и минимумов уже зависит от дозы имплантации из-за эффекта ионного распыления. В связи с этим возникает необходимость в определении толщины „оставшейся“ пленки и соответственно скорости (коэффициента) распыления и, кроме того, в измерении спектральных зависимостей как про-

пускания, так и коэффициента отражения облученной пленки, а также в расчете с использованием, в простейшем случае, однослойной модели пленка/подложка показателя преломления и коэффициента экстинкции имплантированного слоя.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Структура и элементно-фазовый состав имплантированных тонких пленок ZnO

Исходные пленки ZnO являются нанокристаллическими со структурой вюрцита. На рис. 2 показано ПЭМ-изображение тонкой пленки ZnO с картиной электронной микродифракции, из которой можно убедиться, что пленки имеют поликристаллическую структуру. Расшифровка колец электронной микродифракции показала наличие только фазы ZnO. На ПЭМ-изображениях пленок нет заметного контраста между отдельными кристаллитами, что не позволяет определить их характерные размеры. Морфология поверхности при больших увеличениях ($\times 200000$) является гладкой, без каких-либо особенностей.

На рис. 3 приведена дифрактограмма от исходной пленки ZnO на подложке из плавленного кварца, где наиболее интенсивный рефлекс принадлежит плоскости (002), параллельной поверхности подложки. Менее интенсивный рефлекс соответствует плоскости (100). Таким образом, пленки ZnO, осаждаемые на подложки из плавленного кварца, текстурированы, в отличие от пленок на подложках из NaCl. Межплоскостное расстояние $d_{(002)}$ превышает табличное значение на ~ 0.111 нм, что свидетельствует о наличии сжимающих напряжений в исходных пленках. По нашей оценке, с использованием хорошо известной формулы Дебая–Шеррера:

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0.15406$ нм), β — ширина рефлекса от плоскости (002) на полувысоте, θ — половина угла дифракции, размер нанокристаллитов составляет ~ 25 нм.

Согласно СЭМ исследованиям поперечных срезов, толщина исходных тонких пленок ZnO составляла

Таблица 1. Элементный состав исходной и имплантированной пленок ZnO

Доза (ион/см ²)	Элементный состав (ат%)			
	O	Si	Zn	Ag
Исходный ZnO	55.42	3.68	40.9	—
$0.25 \cdot 10^{17}$	54.86	4.52	38.00	2.61
$0.50 \cdot 10^{17}$	53.04	7.76	36.22	2.99
$0.75 \cdot 10^{17}$	51.38	11.56	34.01	3.05
$1.00 \cdot 10^{17}$	46.3	21.43	29.13	3.14

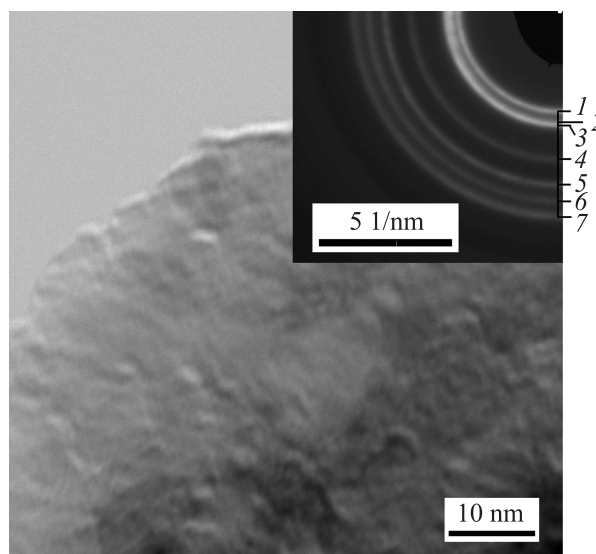


Рис. 2. ПЭМ-изображение и картина электронной микродифракции исходной пленки ZnO.

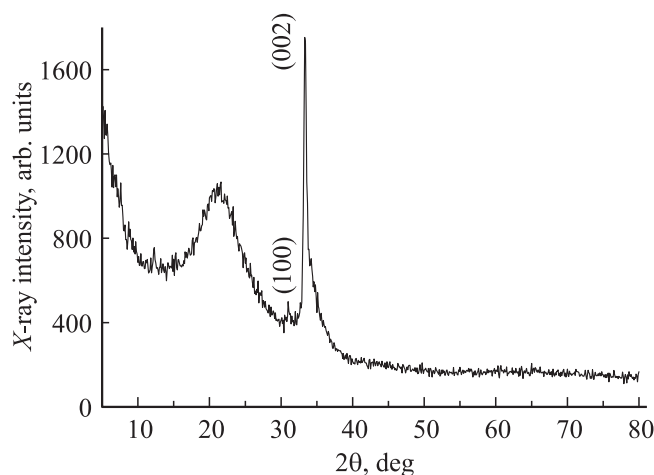


Рис. 3. Дифрактограмма исходной тонкой пленки ZnO.

~ 195 нм. Однако вследствие распыления при облучении пленок ионами серебра толщина пленок заметно уменьшается с ростом дозы ИИ и составляет для доз 0.25, 0.5, 0.75 и $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² — 182, 165, 146 и 139 нм соответственно. Из этих данных нами была произведена оценка коэффициента ионного распыления, величина которого составила ~ 4.6 ат/ион. Как нами было установлено ранее, такая большая величина коэффициента распыления приводит к насыщению концентрации серебра в имплантируемом слое уже при дозе $0.5 \cdot 10^{17}$ ион/см², и с дальнейшим увеличением дозы ИИ профиль распределения имплантированной примеси по глубине остается неизменным [18].

Данный вывод согласуется с результатами элементного анализа, которые приведены в табл. 1, выполненными при энергии зондирующего пучка электронов 5 кэВ.

Таблица 2. Результаты расшифровки колец электронной микродифракции для тонкой пленки ZnO, имплантированной ионами серебра с дозой $1 \cdot 10^{17}$ ион/см²

№	d_{exp} (Å)	I_{exp} (относительная)	d_{tab} (Å), ZnO	d_{tab} (Å), Ag	I_{tab} (%), ZnO	I_{tab} (%), Ag	hkl
1	2.7842	Сильное	2.816		71		100
2	2.5535	Слабое	2.602		56		002
3	2.4427	Сильное	2.476		100		101
4	2.3227	Очень слабое		2.359		100	111
5	2.0248	Слабое		2.004		53	200
6	1.8806	»	1.911		29		102
7	1.5997	Среднее	1.626		40		110
8	1.4535	Слабое		1.445		27	220
9	1.3971	»	1.477		35		103
10	1.3579	»	1.407		6		200
11	1.2145	»		1.232		53	311

Примечание. d_{exp} и d_{tab} — экспериментальное и табличное значения межплоскостного расстояния, I_{tab} — табличное значение интенсивности, I_{exp} — экспериментальное значение интенсивности.

Концентрация серебра увеличивается с 2.61 ат% при минимальной дозе ИИ $0.25 \cdot 10^{17}$ ион/см² до 2.99, 3.05 и 3.14 ат% для доз 0.5, 0.75 и $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² соответственно. Необходимо заметить, что приведенная концентрация серебра не является истинной, поскольку глубина зондирования значительно превышает толщину облученного слоя. Наличие Si и избыточного содержания O обусловлено материалом подложки и высоким ускоряющим напряжением зондирующего пучка. Согласно расчетам профилей распределения серебра по глубине, концентрация внедренной примеси серебра при минимальной дозе облучения составляет ~ 18 ат%, а в интервале доз ИИ $0.5-1 \cdot 10^{17}$ ион/см² достигает 21.4 ат%. Толщина модифицированного слоя ZnO составляет $\sim 12-13$ нм.

Исследования тонких пленок методом ПЭМ показали наличие наночастиц серебра в матрице ZnO во всем интервале доз облучения. В качестве примера на рис. 4 представлено ПЭМ-изображение и картина электронной микродифракции с этой же области образца для тонкой пленки ZnO, облученной ионами серебра с дозой $0.75 \cdot 10^{17}$ ион/см². При достижении максимальной дозы ионной имплантации $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² форма наночастиц меняется с условно сферической и становится червяковой. Из картин электронной микродифракции видно, что ИИ серебра не приводит к аморфизации исследуемых пленок ZnO. Более того, дифракционные кольца становятся более четкими и в целом поликристаллическая структура пленок ZnO сохраняется. Вывод о том, что ИИ не приводит к аморфизации ZnO, также был сделан в литературном обзоре [23]. Авторы этого обзора сообщают о радиационной стойкости ZnO к аморфизации даже при больших энергиях ИИ, что согласуется с полученными нами результатами.

Как показала расшифровка колец микродифракции, представленная в табл. 2, межплоскостные расстояния соответствуют фазам ZnO (структура типа вюртцита) и Ag. Наиболее интенсивные кольца принадлежат ZnO, а наночастицы серебра дают три низкоинтенсивных

кольца для доз 0.25, 0.5, $0.75 \cdot 10^{17}$ ион/см² и четыре кольца для дозы $1 \cdot 10^{17}$ ион/см². В исследованном интервале доз ионной имплантации серебра все образцы ZnO имеют практически схожие картины электронной микродифракции.

Нами была проведена обработка данных электронной микроскопии и построены функции статистического распределения наночастиц серебра по размерам во всем исследованном интервале доз ионной имплантации, за исключением максимальной дозы (так как для дозы $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² форма наночастиц становится червяковой), которые приведены на рис. 5, *a, b* и *c*. При минимальной дозе облучения подавляющая часть наночастиц имеют диаметр в интервале 0.5–1 нм (рис. 5, *a*). С увеличением дозы ионной имплантации происходит последовательный рост размеров наночастиц серебра приблизительно до ~ 1.5 нм. Из статистических гистограмм видно, что при дозе $0.25 \cdot 10^{17}$ ион/см² количество частиц с

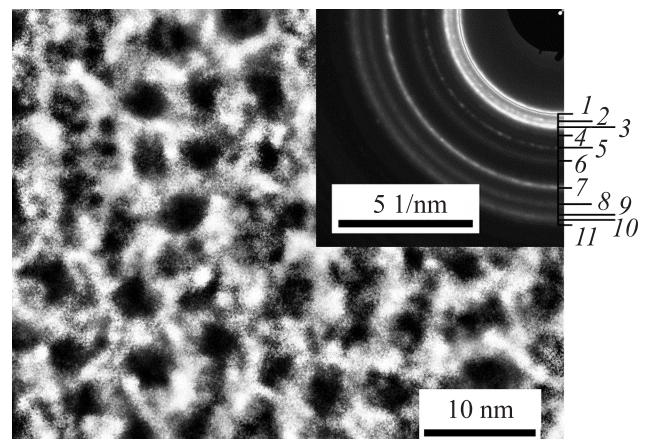


Рис. 4. ПЭМ-изображения и картина электронной микродифракции для пленки ZnO, имплантированной с дозой $0.75 \cdot 10^{17}$ ион/см².

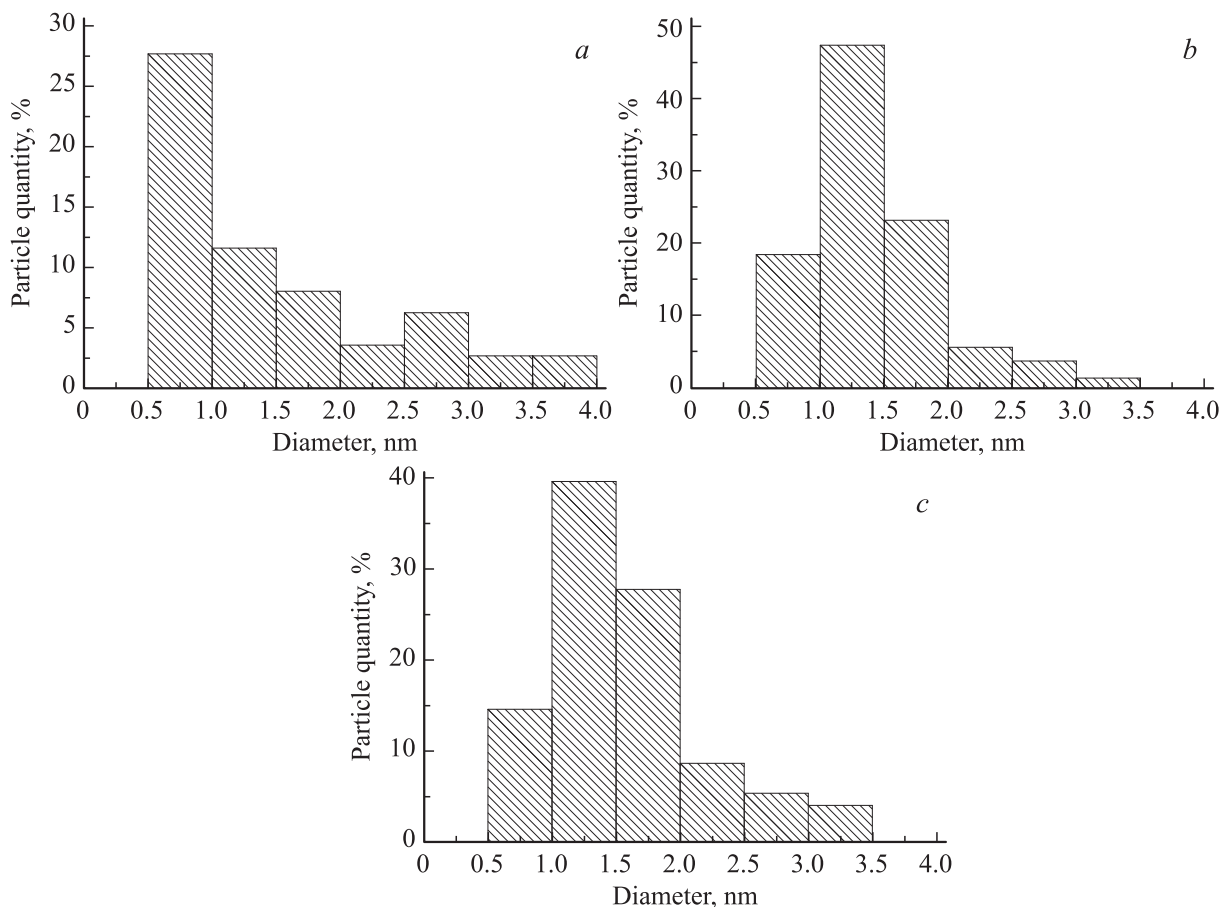


Рис. 5. Статистические гистограммы распределения наночастиц серебра в матрице ZnO для доз $0.25 \cdot 10^{17}$ (a), $0.5 \cdot 10^{17}$ (b) и $0.75 \cdot 10^{17}$ ион/см² (c).

диаметром ~ 0.75 нм составляет 27.5%, а с диаметром ~ 1.25 нм 12% (рис. 5, a). С увеличением дозы ИИ до $0.75 \cdot 10^{17}$ ион/см² количество частиц с диаметром ~ 0.75 нм уменьшается до 12.5%, а количество частиц с диаметром ~ 1.25 и 1.75 нм увеличивается до 40 и 27.5% соответственно (рис. 5, b и c). Согласно [13], ансамбль таких частиц характеризуется относительно широким спектром ППР поглощения. Этот вывод хорошо согласуется с данными оптических исследований.

3.2. Оптические свойства тонких пленок ZnO, имплантированных ионами серебра

На рис. 6 представлены спектры оптической плотности (ad , где α — коэффициент поглощения, а d — толщина пленки ZnO) тонких пленок ZnO, имплантированных ионами серебра. Данные спектры были получены путем расчета показателя преломления и коэффициента экстинкции тонких пленок, исходя из спектров оптического отражения и пропускания исследуемых образцов с использованием хорошо известной однослойной модели (тонкая пленка на прозрачной подложке, см., например, [24]). Во всем интервале доз ионной имплантации присутствует широкая селективная полоса ППР погло-

щения с максимумом в области ~ 500 нм, обусловленная МН серебра. С увеличением дозы ионной имплантации наблюдается некоторый сдвиг селективной полосы в длинноволновую область спектра и увеличение ее интенсивности. Кроме того, в коротковолновой области

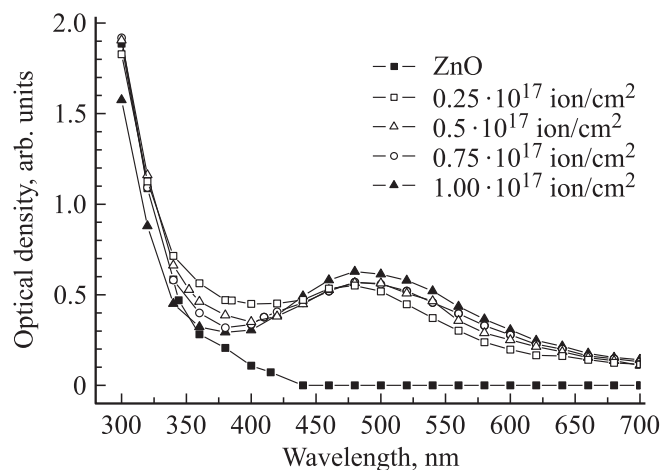


Рис. 6. Дозовая зависимость спектров оптической плотности для исходной и имплантированных пленок ZnO.

~ 380 нм имеется широкое плечо в спектре оптической плотности, интенсивность которой, наоборот, уменьшается с ростом дозы ионной имплантации. Визуально образцы светлеют и приобретают красноватый оттенок с ростом дозы ионной имплантации.

Расчеты оптической экстинкции [13], выполненные по теории Ми для сферических частиц серебра в матрице силикатного стекла, свидетельствуют о том, что спектральное положение ППР поглощения практически не зависит от размера частиц диаметром 2–20 нм. Однако ширина пика ППР поглощения существенно увеличивается (от ~ 20 до ~ 120 нм) с уменьшением размера частиц. Основываясь на этих данных, можно сказать, что широкое плечо поглощения (для минимальной дозы $0.25 \cdot 10^{17}$ ион/см²) в области 380 нм обусловлено поглощением наночастицами серебра диаметром менее 1 нм. На это поглощение накладывается более узкий пик поглощения от более крупных частиц серебра. С увеличением дозы ионной имплантации интенсивность плеча последовательно уменьшается, что свидетельствует об уменьшении доли частиц размером менее 1 нм и соответствующее увеличение пика ППР поглощения, связанное с поглощением частиц размером более 1 нм. В целом наблюдается хорошая корреляция между полученными спектрами оптической плотности и гистограммами распределения наночастиц по размерам.

В то же время наблюдается сдвиг максимума ППР поглощения в длинноволновую область спектра. Такой сдвиг нельзя объяснить в рамках теории Ми. Более того, она предсказывает сдвиг в коротковолновую область спектра при увеличении размеров наночастиц серебра в области размеров менее 1 нм [13]. Данное противоречие связано с ограничениями теории Ми, которая не учитывает изменение диэлектрической функции окружающей среды, связанное с наличием металлических наночастиц, и справедлива только для небольших значений фактора заполнения. В нашем случае более приемлемой является теория Максвелл–Гарнетта, согласно которой положение максимума поглощения определяется, помимо диэлектрических параметров матрицы и металлических частиц, фактором заполнения металлом [25]. В соответствии с этой теорией наблюдаемое в эксперименте красное смещение максимума поглощения связано с увеличением фактора заполнения с ростом дозы имплантации серебра. Данный фактор можно оценить исходя из рассчитанных ранее профилей распределения примесей серебра по глубине залегания [18]. Так, в наших экспериментах фактор заполнения увеличивается с 0.25 для дозы $0.25 \cdot 10^{17}$ ион/см² до 0.30 для остальных доз ИИ.

В заключение представляет интерес сопоставить размеры наночастиц серебра, определенные из данных электронной микроскопии, с результатами оценки их радиуса по полуширине ППР поглощения [13]:

$$R \approx \frac{V_F}{\Delta\omega_{1/2}}, \quad (2)$$

где V_F — скорость электронов проводимости на уровне Ферми для серебра, равная $1.39 \cdot 10^6$ м/с; $\Delta\omega_{1/2}$ —

экспериментальное значение ширины ППР поглощения на полувысоте. Оценки дают следующие значения радиусов МН: 1.56, 1.39 и 1.27 нм для доз имплантации $0.5 \cdot 10^{17}$, $0.75 \cdot 10^{17}$ и $1.0 \cdot 10^{17}$ ион/см² соответственно. Таким образом, полученные оценки как размера МН, так и его изменения с увеличением дозы облучения плохо согласуются с данными структурных исследований. Тем не менее мы считаем, что оно вполне полезно для оценки по крайней мере порядка величины МН.

4. Заключение

Проведены структурные и оптические исследования тонких пленок ZnO, имплантированных ионами серебра с энергией 30 кэВ. При данной энергии ионов серебра толщина модифицированного слоя составляет около 12–13 нм. Согласно данным электронной микродифракции и рентгеновским исследованиям, исходные тонкие пленки ZnO имеют нанокристаллическую структуру с размером кристаллитов ~ 25 нм. Облучение ионами серебра в интервале доз $(0.25–1) \cdot 10^{17}$ ион/см² не приводит к аморфизации модифицированного слоя ZnO, однако наблюдается значительное распыление облучаемой пленки. Измеренный коэффициент распыления составляет 4.6 ат/ион. Установлено, что во всем интервале доз облучения формируются наночастицы серебра, диаметр которых меняется от ~ 0.5 до 1.5–2 нм при увеличении дозы облучения от $0.25 \cdot 10^{17}$ до 10^{17} ион/см² при использованных режимах облучения. Получены гистограммы распределения наночастиц серебра по размерам. Обнаружено, что при максимальной дозе облучения 10^{17} ион/см² происходит изменение формы наночастиц серебра от сферической к „червяковой“. Полученные структурные данные имплантированных слоев хорошо согласуются с их оптическими свойствами. Относительно большая ширина полосы ППР поглощения в области 500 нм обусловлена малым размером наночастиц серебра (не более 2 нм). Наблюдаемый эффект „просветления“ пленок при увеличении дозы облучения ионами серебра связан с уменьшением оптического поглощения в области 380 нм, что в свою очередь вызвано увеличением размеров формирующихся наночастиц серебра. Наблюдаемый небольшой длинноволновый сдвиг положения максимума ППР поглощения с увеличением дозы облучения связан с увеличением фактора заполнения металлом облученного слоя, который, по нашим оценкам, изменяется от ~ 0.25 до ~ 0.30.

Работа выполнена при частичной поддержке программы ОФН РАН „Физика новых материалов и структур“. Н.М. Лядов также благодарит за поддержку Молодежную инновационную программу „У.М.Н.И.К.“. А.И. Носков благодарит за поддержку в проведении микроскопических исследований (государственный контракт № 14.Z50.31.0023 по 220 постановлению Министерства образования и науки РФ).

Список литературы

- [1] N. Akdogan, H. Zabel, A. Nefedov, K. Westerholt, H. Becker, S. G'ok, R. Khaibullin, L. Tagirov. *Appl. Phys. Lett.*, **105** (4), 043 907 (2009).
- [2] N. Akdogan, A. Nefedov, K. Westerholt, H. Zabel, H. Becker, C. Somsen, R. Khaibullin, L. Tagirov. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 165 001 (2008).
- [3] R. Das, S. Ray. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **36**, 152 (2003).
- [4] J. Thienprasert, S. Rujirawat, W. Klysubun, J.N. Duenow, T.J. Coutts, S.B. Zhang, D.C. Look, S. Limpijumng. *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 055 502 (2013).
- [5] F. Sun, C.X. Shan, B.H. Li, Z.Z. Zhang, D.Z. Shen, Z.Y. Zhang, D. Fan. *Optics Lett.*, **36** (4), 499 (2011).
- [6] L. Duan, W. Gao, R. Chen, Z. Fu. *Sol. St. Commun.*, **145**, 479 (2008).
- [7] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech. *Transparent Conductive Zinc Oxide, Basics and Applications in Thin Film Solar Cells* (Berlin, Springer, 2008).
- [8] N.H. Nickel, E. Terukov. *Zinc Oxide-A Material for Micro- and Optoelectronic Applications* (Netherlands, Springer, 2005).
- [9] А.Л. Степанов, Р.И. Хайбуллин, Н. Кан, Р.А. Ганеев, А.И. Ряснянский, К. Бухал, С. Уюсал. *ПЖТФ*, **30** (20), 8 (2004).
- [10] В.В. Климов. *Наноплазмоника* (М., Физматлит, 2009).
- [11] И.Р. Набиев, Р.Г. Ефремов, Г.Д. Чуманов. *УФН*, **154** (3), 459 (1988).
- [12] C.F. Klingshirn, B.K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann, J. Geurts. *Zinc Oxide* (N.Y., Springer, 2010).
- [13] G.W. Arnold, J.A. Borders. *J. Appl. Phys.*, **48**, 1488 (1977).
- [14] И.А. Файзрахманов, В.В. Базаров, И.Б. Хайбуллин, А.Л. Степанов. *ФТП*, **40** (4), 419 (2006).
- [15] А.Л. Степанов, В.Ф. Валеев, В.И. Нуждин, В.В. Базаров, И.А. Файзрахманов. *ЖТФ*, **79** (10), 102 (2009).
- [16] A. Cetin, R. Kibar, M. Ayvasikli, N. Can, Ch. Buchal, P.D. Townsend, A.L. Stepanov, T. Karali, S. Selvi. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **249**, 474 (2006).
- [17] A. Crespo-Sosa, P. Schaaf, J.A. Reyes-Esqueda, J.A. Seman-Harutian, A. Oliver. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 1890 (2007).
- [18] Н.М. Лядов, А.И. Гумаров, В.Ф. Валеев, В.И. Нуждин, В.В. Базаров, И.А. Файзрахманов. *ЖТФ*, **84** (5), 62 (2014).
- [19] И.А. Файзрахманов, В.В. Базаров, Н.В. Курбатова, И.Б. Хайбуллин, А.Л. Степанов. *ФТП*, **37** (2), 230 (2003).
- [20] V.V. Bazarov, V. Yu. Petukhov, I.A. Faizrahmanov, G.G. Gumarov, V.A. Shustov, E.P. Zheglov, V.A. Zhikharev, I.B. Khaibullin. *Physica C*, **282**, 589 (1997).
- [21] П.А. Горбатова, В.В. Парфенов, Н.М. Лядов, Н.И. Халитов, Р.И. Хайбуллин, И.А. Файзрахманов. *Уч. зап. Казан. гос. ун-та. Сер. физ.-матем. науки*, **155** (1), 158 (2013).
- [22] Е.С. Машкова. *Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твердых тел*. Сб. статей 1986–1987 гг. (М., Мир, 1989).
- [23] C. Jagadish, S. Pearton. *Zinc Oxide bulk, Thin Films and Nanostructures* (Elsevier, 2005).
- [24] С. Метфессель. *Тонкие пленки, их изготовление и измерение* (М., Госэнергоиздат, 1963).
- [25] G.W. Arnold. *J. Appl. Phys.*, **46**, 4466 (1975).

Редактор Т.А. Полянская

Structure and optical properties of ZnO with silver nanoparticles

N.M. Lyadov^{*+}, A.I. Gumarov⁺, R.N. Kashapov^{*+}, A.I. Noskov[•], V.F. Valeev^{*}, V.I. Nuzhdin^{*}, V.V. Bazarov^{*}, R.I. Khaibullin^{*+}, I.A. Faizrahmanov^{*+}

^{*} Kazan E.K. Zavoisky Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 420029 Kazan, Russia
⁺ Kazan Federal University, 420008 Kazan, Russia
[•] Kazan National Research Technical University, 420111 Kazan, Russia

Abstract Thin ZnO films with the textured nanocrystalline structure have been synthesized by ion beam assisted deposition technique. According to X-ray diffraction measurements the crystallite size is ~ 25 nm. Thin ZnO nanocomposite layers (~ 15 nm) with silver nanoparticles have been formed in the surface region of these thin films by silver ion implantation technique with the energy of 30 keV in the fluence range of $(0.25-1) \cdot 10^{17}$ ion/cm² and their structure and optical properties have been studied. The histograms of the size distribution of nanoparticles have been obtained. The average size of silver nanoparticles varies in the range from 0.5 to 1.5–2 nm as a function of the ion implantation fluence. Optical transmission of the samples in the visible and near UV region increases with the increase in the implantation fluence. The spectral dependences of the absorption coefficient of the implanted films have been calculated using the absorbing film/transparent substrate model. It has been established that the main changes in absorbance spectra occur in the region of ~ 380 nm, where the main contribution to the absorption is provided by the silver nanoparticles with the diameter of less than 0.75 nm. In this spectral region the absorption consistently decreases with the increase in the radiation fluence of silver ions that is associated with the increase in the average size of the silver nanoparticles. It has been established that the broad absorption bands of the surface plasmon resonance characteristic for the ZnO nanocomposite films with silver nanoparticles synthesized by ion implantation are due to the fact that the size of the formed nanoparticles does not exceed 1.5–2 nm.