

05;10

Особенности формирования нанокристаллов золота в стабилизированном диоксиде циркония методом ионной имплантации

© О.Н. Горшков, Д.А. Павлов, В.Н. Трушин, И.Н. Антонов,
М.Е. Шенина, А.И. Бобров, А.С. Маркелов, А.Ю. Дудин,
А.П. Касаткин

Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
E-mail: epsilonbox@yandex.ru

Поступило в Редакцию 18 июля 2011 г.

При облучении объемных монокристаллов и пленок стабилизированного диоксида циркония (СДЦ) ионами Au со средней энергией 160 keV и постимплантационном отжиге обнаружены особенности в формировании металлических наночастиц (*nc-M*) в этой матрице. В случае облучения ионами Au с малыми дозами ($\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) оптические спектры поглощения образцов свидетельствуют о формировании нанокластеров из катионов матрицы (*nc-Zr*). В этих образцах, начиная с температур постимплантационного отжига $\sim 700^\circ\text{C}$, формируются *nc-Au*. Локальный элементный анализ отдельных *nc-M* в матрице СДЦ, облученного ионами с дозой $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ и отожженного при температуре 800°C , показал наличие металлических наночастиц сложного состава, состоящих из имплантированных атомов Au и атомов матрицы Zr.

В настоящее время представляет значительный интерес создание многофункциональных наноструктурированных диэлектрических матриц с металлическими нанокристаллами (*nc-M*) [1–3]. Наличие *nc-M* в диэлектрических матрицах существенно расширяет их функциональные свойства, определяя их оптическую нелинейность, сенсбилизацию оптически активных центров, оптическое поглощение, одноэлектронные и плазмонные эффекты. Наиболее детально формирование *nc-M* и свойства наноструктурированных материалов были изучены лишь для некоторых матриц SiO_2 и Al_2O_3 [1,2]. Наличие *nc-M* в диэлектрических матрицах приводит к возникновению в оптических спектрах пропус-

кания характерных полос поглощения, обусловленных плазмонными возбуждениями. Образование сложных полос поглощения может быть связано с наличием в матрице наночастиц, различных по составу, и наночастиц сложного состава [1,2] либо близко расположенных металлических наночастиц разного размера (димеров [4]).

К перспективным оксидным матрицам относятся также фианиты, в частности стабилизированный диоксид циркония (СДЦ), обладающий высокой подвижностью ионов кислорода [5]. Впервые о формировании в СДЦ *nc*-М (*nc*-Zr) было сообщено в работах [6–8]. В частности, в работах [6,7,9] было показано, что металлические нанокластеры могут быть сформированы из катионов матрицы в процессе облучения легкими ионами. Вместе с тем формирование металлических наночастиц в этой матрице в процессе ионной имплантации остается мало исследованным. В частности, недостаточно изучен вопрос о возможности участия катионов матрицы в формировании *nc*-М при имплантации ионов Au, Ag и др. В работе [9–10] этот вопрос рассмотрен при исследовании оптических свойств монокристаллов СДЦ, облученных ионами золота. В данной работе возможность участия катионов в формировании *nc*-М при имплантации ионов Au в объемные монокристаллы и пленки СДЦ изучается оптическими методами и методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

В эксперименте использовались монокристаллы СДЦ, содержащие 12 mol.% оксида иттрия, которые были изготовлены в ИОФ РАН методом прямого ВЧ-плавления в холодном тигле [5]. Для проведения структурных исследований металлические наночастицы формировались в тонких пленках СДЦ, осажденных методом ВЧ-магнетронного распыления на подложки из плавленого кварца. Рентгенодифракционные исследования структуры полученных пленок выполнялись на установке „Дрон-3“ в геометрии „скользящего пучка“. Спектры содержали пики, которые могли быть отнесены к кубической фазе. Толщина пленок составляла ~ 80 nm, содержание стабилизирующей примеси было таким же, как и в монокристаллах. Облучение образцов ионами Au с дозами $5 \cdot 10^{15}$, $4 \cdot 10^{16}$ cm⁻² проводилось на установке „Радуга-3“ [11], работающей в импульсном режиме: плотность ионного тока $12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, ускоряющее напряжение 80 kV, частота импульсов 30 Hz, длительность импульсов 200 μs , средняя зарядность ионов Au +2.0. Последовательный постимплантационный отжиг образцов проводился в течение 1 h в интервале температур $T_a = 400\text{--}1000^\circ\text{C}$ в воздушной атмосфере

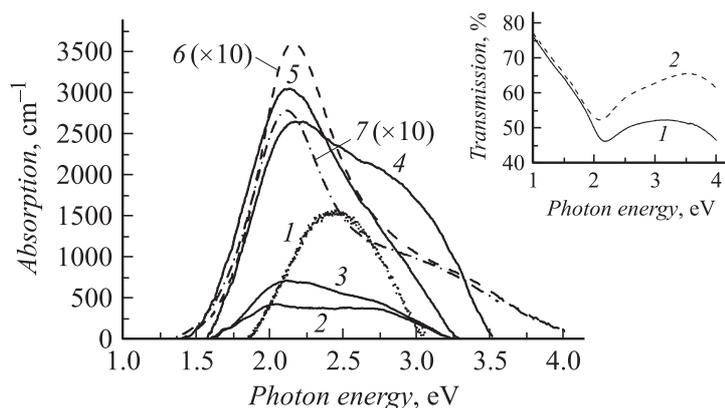


Рис. 1. Оптические спектры поглощения монокристаллов СДЦ, облученных ионами Au с дозами $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (1–5), $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (6, 7), в том числе прошедших постимплантационный отжиг в течение одного часа при температурах 700°C (2), 800°C (3, 7), 900°C (4), 1000°C (5). На вставке — спектры пропускания пленок СДЦ на плавленом кварце после облучения ионами Au с дозой $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (1) и прошедших постимплантационный отжиг в течение одного часа при температуре 800°C (2) (полосы поглощения проявляются на фоне интерференционных особенностей).

с шагом по температуре 100°C. Исследования оптических спектров пропускания выполнялись с помощью спектрофотометра VARIAN Cary 6000i. Структурные исследования и определение элементного состава образцов были выполнены методом ПЭМ высокого разрешения (электронный микроскоп JEM-2100F с приставкой для энергодисперсионного анализа).

На рис. 1 приведены полосы оптического поглощения СДЦ, возникающие в результате облучения ионами Au с дозой $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ и постимплантационного отжига (кривые 1–5). Полоса на кривой 1 обусловлена формированием *nc-Zr*. Действительно, ранее было показано, что появление такой полосы с максимумом $\sim 2.5 \text{ eV}$ при облучении ионами гелия [6,7] и ионами циркония [8] соответствует наличию в образцах *nc-Zr*. Спецификой формирования *nc-Zr* из катионов матрицы в рассматриваемом случае является то, что они образуются из выбитых из узлов кристаллической решетки атомов Zr в процессе облучения

ионами золота. Эти нанокристаллы отжигаются при температуре 400°C . В случае отжига при температурах $500, 600^\circ\text{C}$ полосы поглощения также отсутствовали. Последующие отжики в интервале температур $700\text{--}1000^\circ\text{C}$ показали (кривые 2–5), что в спектрах возникают сложные полосы поглощения. В частности, полоса с максимумом при $\sim 2.0\text{ eV}$ (при $T_a = 700^\circ\text{C}$) связывается с формированием *nc*-Au [10]. Особенности в полосе поглощения в области энергий $\sim 3\text{ eV}$ и выше могут быть обусловлены димерами [4]. Отметим, что в случае дозы $4 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ величина низкоэнергетического максимума в полосе поглощения как после облучения, так и после отжига возрастает примерно на порядок. При этом следует отметить, что положение этого максимума после облучения несколько смещено относительно пика *nc*-Au в область более высоких энергий и находится между пиками полос циркониевых и золотых наночастиц (рис. 1, кривая б; вставка, кривая 1). Это может свидетельствовать о том, что при высоких дозах в формировании *nc*-М принимают участие атомы Zr. Уменьшение амплитуды этого пика и его сдвиг в низкоэнергетическую область при увеличении температуры отжига (рис. 1, кривая 7; вставка, кривая 2) свидетельствует об уменьшении роли атомов Zr в формировании *nc*-М. Анализ оптических полос поглощения не позволяет однозначно ответить на вопрос, обусловлены ли особенности полосы поглощения в диапазоне энергий $1.5\text{--}3.0\text{ eV}$ наличием в матрице СДЦ *nc*-Zr и *nc*-Au либо нанокластеров сложного состава (*nc*-(Zr–Au)).

Исследование образцов методом ПЭМ показало наличие в них металлических наночастиц (рис. 2). При этом вблизи поверхности пленки были зарегистрированы частицы почти сферической формы, которые имели линейные размеры $\sim 15\text{ nm}$. В толще пленки сформировались частицы размерами порядка единиц нанометров (рис. 2, а), которые проявляли себя в оптических спектрах пропускания. Следует отметить, что наличие *nc*-М разного размера подтверждает предположение о возможном влиянии димеров на плазмонную полосу поглощения при энергиях $\geq 3.0\text{ eV}$. Для определения элементного состава *nc*-М была выбрана наночастица размером $\sim 15\text{ nm}$, частично находящаяся за пределами поверхности исследуемой пленки. Пространственное разрешение при определении элементного состава кластера составляло 0.7 nm . На рис. 2, б представлено ПЭМ-изображение этой частицы, на рис. 2, в и д — распределения в ней золота и циркония соответственно. Проведенное картирование показывает, что в наночастице присутствуют

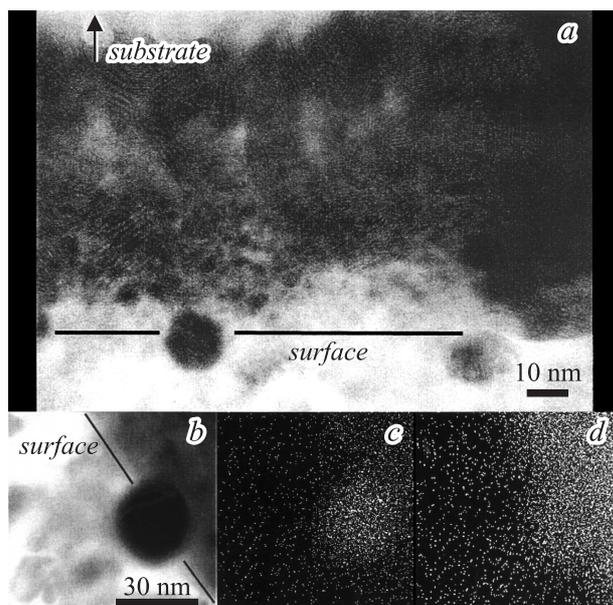


Рис. 2. ПЭМ-изображение пленки СДЦ на плавленом кварце, имплантированной ионами Au с дозами $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и отожженной при $T = 800^\circ\text{C}$ (a), и *nc*-M размерами $\sim 15 \text{ nm}$ на поверхности пленки СДЦ (b); карта распределения в *nc*-M золота (c), циркония (d). Масштаб фрагментов (b), (c) и (d) совпадает.

как атомы золота, так и атомы циркония, в том числе в той части кластера, которая выходит за пределы поверхности исследуемого образца.

Таким образом, приведенные результаты показывают, что облучение СДЦ ионами золота с малыми дозами ($\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) приводит к возникновению *nc*-Zr из выбитых из узлов кристаллической решетки атомов Zr. В этой матрице, начиная с температур постимплантационного отжига $\sim 700^\circ\text{C}$, формируются *nc*-M сложного состава, состоящие из имплантированных атомов Au и катионов матрицы.

Авторы работы выражают благодарность ведущему инженеру НИФТИ ННГУ Ю.А. Дудину за проведение ионной имплантации.

Список литературы

- [1] *Mattei G., Mazzoldi P., Bernas H.* // *Topics Appl. Physics.* 2010. V. 116. P. 287.
- [2] *Meldrum A. et al.* // *Topics Appl. Physics.* 2010. V. 116. P. 255.
- [3] *Zhu S., Dua C., Fu Y.* // *Opt. Mat.* 2009. V. 31. P. 1608.
- [4] *Brown L.V., Sobhani H., Lassiter J.B., Nordlander P., Halas N.J.* // *ACS Nano.* 2010. V. 4. N 2. P. 819.
- [5] *Кузьминов Ю.С., Ломонова Е.Е., Осико В.В.* Тугоплавкие материалы из холодного тигля. М.: Наука, 2004. 369 с.
- [6] *Горшков О.Н., Грачева Т.А., Касаткин А.П.* и др. // *Высокочистые вещества.* 1995. № 2. С. 85–93.
- [7] *Горшков О.Н., Грачева Т.А., Касаткин А.П.* и др. // *Поверхность.* 1997. № 1. С. 15–19.
- [8] *Горшков О.Н., Новиков В.А., Касаткин А.П.* // *Неорг. матер.* 1999. Т. 35. № 5. С. 604.
- [9] *Осташев А.С., Горшков О.Е., Касаткин А.П.* и др. // *Изв. РАН. Сер. Физ.* 2002. Т. 66. № 9. С. 1374–1376.
- [10] *Горшков О.Н., Шенина М.Е., Касаткин А.П.* и др. // *Вестник ННГУ.* 2010. № 3(1). С. 37.
- [11] *Рябчиков А.И.* // *Изв. высших учебных заведений. Физика.* 1994. Т. 37. № 6. С. 52–63.