

Низкотемпературная рамановская спектроскопия ионно-синтезированных в кварцевом стекле наночастиц меди и серебра, подвергнутых лазерному отжигу

© Н.В. Курбатова*, М.Ф. Галяутдинов*, Е.И. Штырков*, В.И. Нурдин*, А.Л. Степанов**

* Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН, Казань, Россия

** Лазерный центр Ганновера, Ганновер, Германия

E-mail: a.stepanov@lzh.de, anstep@kfti.knc.ru

(Поступила в Редакцию 5 августа 2009 г.)

Методом рамановской спектроскопии впервые при температуре 77 К исследована модификация формы ионно-синтезированных наночастиц серебра и меди в кварцевом стекле при их лазерном отжиге. Лазерный отжиг проводился на длине волны 694 нм на краю спектра плазмонного поглощения наночастиц. Сопоставление экспериментальных спектров с расчетными модами синфазных деформационных колебаний типа „гармошки“ в струнах нанометрового размера из соответствующих металлов показало хорошее совпадение. Наблюдаемые эффекты обсуждаются с точки зрения размерного квантования колебаний в металлических нанопроволоках. Данный методический подход позволил оценить размеры наночастиц Ag и Cu в предположении их вытянутой формы, при этом их средняя длина составила 2.5 и 1.4 нм соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-02-97505) и программы ОФН РАН „Физика новых материалов и структур“.

1. Введение

Нанокристаллические материалы привлекают в настоящее время всеобщее внимание как с точки зрения их практического применения, так и при фундаментальных исследованиях. Большой прогресс достигнут в изучении размерного квантования полупроводниковых нанокристаллов [1], однако в случае металлических наночастиц (МН) из-за ограниченности экспериментальных данных имеются некоторые неопределенности в понимании природы и особенностей проявления в них квантово-размерных эффектов, а также связанных с этим оптических эффектов [2]. Поэтому задачей настоящего исследования является синтез наночастиц благородных металлов, диспергированных в диэлектрической матрице (SiO_2), и изучение их методом низкотемпературной рамановской спектроскопии. Ранее в спектре рамановского рассеяния кварцевого стекла, содержащего сферические наночастицы серебра и меди, при комнатной температуре были зарегистрированы низкочастотные пики [3–7], появление которых связывалось авторами с возбуждением акустических колебаний в МН. Было также показано, что величина рамановского сдвига, соответствующая частоте этих колебаний, зависит от размера наночастиц. Поэтому можно ожидать, что рамановская спектроскопия позволит отследить изменения размеров и формы ионно-синтезированных МН в стекле после воздействия на них мощных лазерных импульсов [8]. Контроль за размером МН важен для оптимизации нелинейно-оптических [9] и сенсорных [10] устройств, формируемых на основе наноструктурных материалов.

Следует отметить, что для исследования процессов формирования и модификации МН широко использу-

ются и другие оптические методы (например, спектроскопия отражения и пропускания) [2,11,12], а также атомно-силовая микроскопия [13]. Известен ряд работ, посвященных модификации МН в различных диэлектриках с помощью мощных импульсов эксимерного лазера [14,15]. Эти исследования показали, что в результате такого лазерного воздействия размер сферических наночастиц уменьшается. Как следует из обзора литературы, представленного в работе [8], отжиг рубиновым лазером ($\lambda = 694 \text{ nm}$) стекол с наночастицами меди и серебра ранее не проводился. Таким образом, в настоящей работе изучается рамановское рассеяние света ионно-синтезированными наночастицами серебра и меди в кварцевом стекле, подвергнутом воздействию наносекундных лазерных импульсов. По полученным рамановским спектрам проводится оценка степени модификации размеров и формы МН.

2. Эксперимент

Синтез наночастиц меди и серебра в матрице SiO_2 (кварцевое стекло) осуществлялся имплантацией ионов Cu^+ и Ag^+ с энергией 160 и 60 keV соответственно. Ионная доза в обоих случаях составляла $5 \cdot 10^{16} \text{ ion/cm}^2$ при плотности тока в ионном пучке $10 \mu\text{A/cm}^2$. Ионная имплантация проводилась при комнатной температуре облучаемых стекол. Спектры оптического пропускания были измерены на двухлучевом спектрофотометре Hitachi-330 в диапазоне 350–900 nm. Оптическая прозрачность подложек до имплантации в видимой области спектра составляла $\sim 90\%$.

Лазерный отжиг ионно-синтезированных слоев осуществлялся одиночными импульсами рубинового лазе-

ра в области прозрачности стекла на длине волны $\lambda = 694 \text{ nm}$ при длительности импульсов $\tau_i = 75$ и 50 ns с плотностью энергии в импульсе $W = 0.85\text{--}1.4 \text{ J/cm}^2$.

Рамановское рассеяние в композиционных материалах возбуждалось непрерывным аргоновым лазером ЛГН-502 ($\lambda = 488 \text{ nm}$) мощностью 100 mW . Спектры рассеяния регистрировались при температуре 300 и 77 K в геометрии „на отражение“ на спектрометре ДФС-52 в режиме счета фотонов с шагом сканирования 1 cm^{-1} и накоплением в точке 30 s .

3. Результаты и обсуждение

Как было показано в обзоре [8], при указанных выше условиях имплантации (энергии ионов, дозы и температуры подложки) в приповерхностном слое силикатного стекла образуются МН сферической формы. Формирование наночастиц благородных металлов в рассматриваемом случае подтверждается появлением в оптических спектрах пропускания широких одиночных полос, обусловленных эффектом поверхностного плазмонного поглощения: с максимумами в области $590\text{--}600 \text{ nm}$ в случае медных наночастиц (в образце $\text{Cu}:\text{SiO}_2$) и около 450 nm для наночастиц серебра (в образце $\text{Ag}:\text{SiO}_2$) [2]. В то же время в спектрах низкочастотного рамановского рассеяния, измеренных для данных образцов при комнатной температуре, ожидаемые по литературным данным слабые пики, связанные со сферическими МН, не наблюдались. Вероятное объяснение их отсутствия заключается в сильном уширении релеевской линии, „хвост“ от которой распространялся на всю измеряемую спектральную область от 20 до 300 cm^{-1} , перекрывая мелкие детали спектров МН. По этой причине измерения рамановских спектров композиционных образцов были выполнены при температуре жидкого азота (рис. 1, *a, b*). В отличие от рамановских измерений, проведенных при 300 K , в спектре образца $\text{Ag}:\text{SiO}_2$ (рис. 1, *a*) присутствуют два слабых пика: $\nu_1 = 28 \text{ cm}^{-1}$ и $\nu_2 = 82 \text{ cm}^{-1}$, а для образца $\text{Cu}:\text{SiO}_2$ наблюдается один слабый пик: $\nu = 102 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 1, *b*). Опираясь на рассматриваемую в работах [3–7] модель, связывающую наличие пиков в этой области рамановского спектра с акустическими колебаниями в сферических МН определенного размера, можно оценить размер наночастиц. Для этого используется соотношение между частотным сдвигом в рамановском спектре $\nu (\text{cm}^{-1})$, диаметром частицы d и средней поперечной скоростью звука V_t :

$$\nu = 0.85 \frac{V_t}{dc}, \quad (1)$$

где c — скорость света в вакууме [4]. В соответствии с данным подходом были проанализированы полученные в настоящей работе рамановские спектры (рис. 1, *a, b*) при следующих известных значениях $V_{t(\text{Ag})} = 1660 \text{ m/s}$ [4] и $V_{t(\text{Cu})} = 2260 \text{ m/s}$ [16]. Тогда пики $\nu_1 = 28$ и $\nu_2 = 82 \text{ cm}^{-1}$ в спектре образца

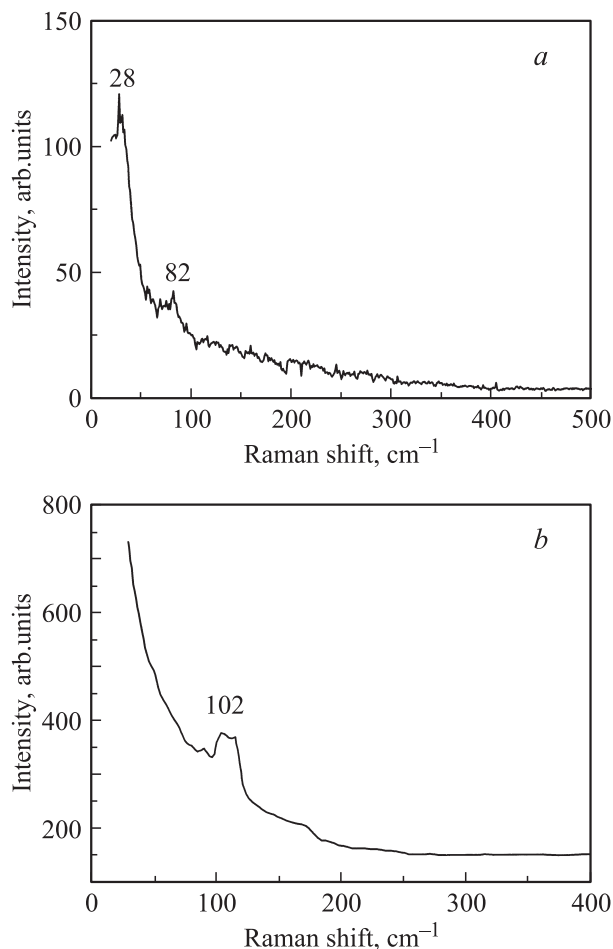


Рис. 1. Рамановский спектр, зарегистрированный при $T = 77 \text{ K}$. *a* — SiO_2 с наночастицами серебра, *b* — SiO_2 с наночастицами меди.

$\text{Ag}:\text{SiO}_2$ (рис. 1, *a*) могут непосредственно свидетельствовать о наличии в нем двух доминирующих групп сферических наночастиц серебра со средними диаметрами $d_1 \approx 1.6 \text{ nm}$ и $d_2 \approx 0.6 \text{ nm}$ соответственно. Это предположение хорошо согласуется с результатами работ [12,17,18], где электронно-микроскопическими наблюдениями поперечных срезов силикатного стекла с ионно-синтезированными МН, а также измерением их спектров отражения было показано, что при низкоэнергетической имплантации ионов металлов возможно формирование двух локально разделенных по глубине образца слоев, содержащих ансамбли наночастиц разного размера. При этом более крупные МН расположены ближе к поверхности в пределах слоя толщиной $\sim 20 \text{ nm}$, а более мелкие частицы залегают глубже в слое толщиной $\sim 50 \text{ nm}$. В случае высокоэнергетической имплантации ионов Cu^+ , энергия которых (160 keV) была существенно выше, чем у ионов Ag^+ (60 keV), появление в рамановском спектре одиночного пика $\nu = 102 \text{ cm}^{-1}$ свидетельствует о наличии в образце $\text{Cu}:\text{SiO}_2$ только одного набора сферических наночастиц Cu со средним размером $d \approx 0.6 \text{ nm}$. Для образца $\text{Cu}:\text{SiO}_2$ в отличие

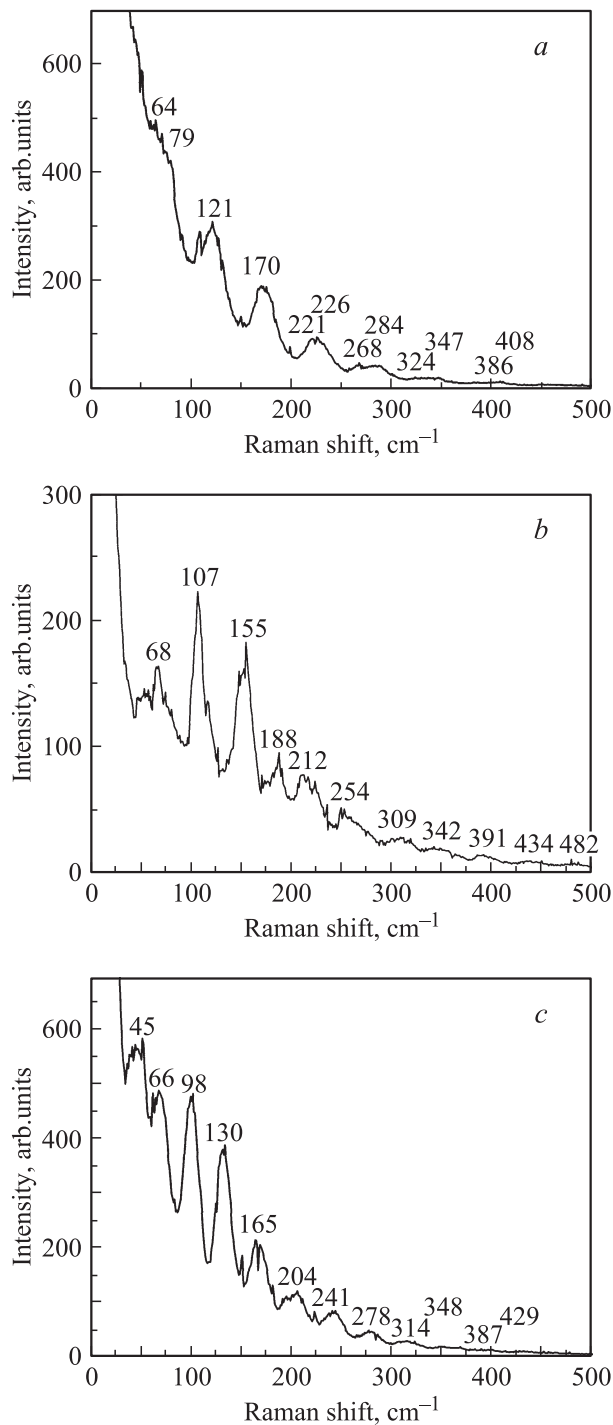


Рис. 2. Рамановский спектр образца SiO_2 с наночастицами серебра после импульсного лазерного отжига ($\lambda = 694 \text{ nm}$, $\tau_i = 75 \text{ ns}$) с плотностью энергии $W = 0.86$ (a), 0.95 (b) и 1.4 J/cm^2 (c). $T = 77 \text{ K}$.

от $\text{Ag} : \text{SiO}_2$ профиль распределения МН по глубине не испытывал влияния близко расположенной поверхности, как это происходит в случае низкоэнергетичной ионной имплантации [10,11].

После облучения имплантированных образцов наносекундными одиночными импульсами рубинового лазера

с различной плотностью энергии на длине волны, попадающей в спектральную область плазмонного поглощения ионно-синтезированных МН, в рамановских спектрах, измеренных при 77 K , наблюдаются существенные изменения (рис. 2, a–c и 3): во всех спектрах появляется десяток или более узких линий. При этом обнаружено, что количество новых пиков в рамановском спектре образца $\text{Ag} : \text{SiO}_2$ и расстояние между ними зависят от плотности энергии в лазерном импульсе (рис. 2, a–c). В то же время в спектре образца $\text{Cu} : \text{SiO}_2$ появление множества линий после лазерного отжига отмечено только при одном значении плотности энергии в импульсе: 1 J/cm^2 (рис. 3). Если интерпретировать спектры на рис. 2, 3 в соответствии с моделью акустических колебаний в сферических МН (см. (1)), то следовало бы заключить, что после лазерного воздействия образовалось несколько групп (порядка десяти и более) МН, строго калиброванных по размерам. Такое заключение выглядит маловероятным.

Другое объяснение заключается в особенности выбранных условий и режимов отжига, при которых имеет место эффективное плазмонное поглощение лазерного излучения наночастицами в прозрачном стекле. При этом может происходить трансформация формы частиц подобно тому, как это ранее наблюдалось в силикатном стекле для ионно-синтезированных наночастиц Ti_2S при их лазерном облучении на длине волны прозрачности матрицы 1064 nm [19]. Ранее в работах [14,15] при исследовании с помощью атомно-силового микроскопа лазерноотожженных стекол с ионно-синтезированными МН было высказано предположение о том, что серебряные наночастицы в стекле в результате лазерного отжига могут не только уменьшаться в размере, но и менять форму от сферической до вытянутой. Тогда можно ожидать, что и в настоящем эксперименте при лазерном отжиге также формируются вытянутые по форме МН, которые можно сопоставить с одномерными квантовыми проволочками.

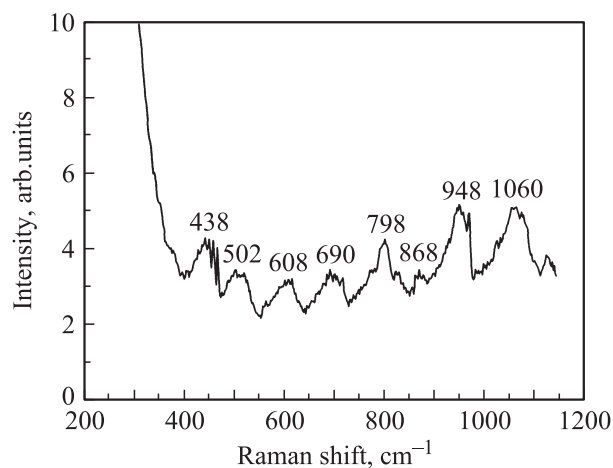


Рис. 3. Рамановский спектр образца SiO_2 с наночастицами меди после импульсного лазерного отжига ($\lambda = 694 \text{ nm}$, $\tau_i = 50 \text{ ns}$, $W = 1.0 \text{ J/cm}^2$). $T = 77 \text{ K}$.

Таблица 1. Сравнение расчетных значений поперечных колебаний мод ν_{Ag} в серебряных нанопроволоках длиной $l_{Ag} = 2.5$ nm и экспериментальных значений рамановских сдвигов ν , зарегистрированных в образце Ag : SiO₂ после лазерного отжига: $\lambda = 694$ nm, $\tau_i = 75$ ns, $W = 1.4$ J/cm² (рис. 2, с)

Порядок колебания m	ν_{Ag}, cm^{-1} (расчет)	ν, cm^{-1} (эксперимент, рис. 2, с)
1	18.57	—
3	55.7	45/66
5	92.85	98
7	130	130
9	167.13	163/167
11	204.27	204
13	241.41	241
15	278.5	278
17	315	314
19	352	348
21	389	387
23	427.1	429

Таблица 2. Сравнение расчетных значений поперечных колебательных мод ν_{Cu} в медных нанопроволоках длиной $l_{Cu} = 1.38$ nm и экспериментальных значений рамановских сдвигов, зарегистрированных в образце Cu : SiO₂ после лазерного отжига: $\lambda = 694$ nm, $\tau_i = 50$ ns, $W = 1.0$ J/cm² (рис. 3)

Порядок колебания m	ν_{Cu}, cm^{-1} (расчет)	ν, cm^{-1} (эксперимент, рис. 3)
1	46.08	—
3	138.24	—
5	230.4	—
7	322.6	—
9	414.78	438
11	506.9	502
13	599.1	608
15	691.3	690
17	783.5	798
19	875.6	868
21	967.8	948
23	1060	1060

Таким образом, для интерпретации пиков в спектре неупругого рамановского рассеяния лазерноотожженных образцов (рис. 2, 3) нами была использована модель синфазных деформационных колебаний типа „гармошки“ в металлической струне нанометрового размера (квантовой проволоке) [20]. Для этих целей при расчете была использована классическая формула колебаний струны [20]:

$$f = \frac{m}{2l} \sqrt{\frac{E}{\rho}}, \quad (2)$$

где f — частота акустического колебания (с⁻¹), E — модуль Юнга (дин/см²), ρ — плотность (г/см³), l — длина квантовой проволоки (см), m — порядок колебания (число узлов на длине квантовой проволоки).

Известно, что в рамановском спектре колебание активно при нечетном значении $m = 1, 2, 3, \dots$ [20]. Для расчета f были использованы следующие табличные значения соответствующих параметров для серебра и меди [16]: $E_{Ag} = 8.27 \cdot 10^{11}$ дин/см², $E_{Cu} = 12.98 \cdot 10^{11}$ дин/см², $\rho_{Ag} = 10.5$ г/см³, $\rho_{Cu} = 8.92$ г/см³. В рамках этой модели (см. (2)) будем полагать, что наблюдаемые пики в экспериментальном рамановском спектре ν (см⁻¹) соответствуют поперечным акустическим колебательным модам в серебряных и медных квантовых проволоках длиной l : $\nu_{Ag,Cu} (\text{cm}^{-1}) = f (\text{s}^{-1}) / c$, где c — скорость света. Такой подход позволяет оценить длину нанопроволок. Результаты расчета ν совместно с экспериментальными данными для серебра и меди представлены в табл. 1 и 2 соответственно. Как следует из представленных результатов, наилучшее совпадение расчетных значений поперечных колебательных мод с экспериментальными значениями рамановских сдвигов имеет место при длинах проволок $l_{Ag} = 2.5$ nm, $l_{Cu} = 1.38$ nm. Заметим, что в образце Ag : SiO₂ после лазерного отжига наблюдается только один набор МН, а не два, как после имплантации. Это подтверждает наблюдаемое ранее явление при лазерном отжиге подобных образцов, а именно эффективное плавление наиболее мелких и сохранение крупных МН [21], что очевидно происходит и в нашем случае после лазерного отжига.

4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе впервые был зарегистрирован эквидистантный спектр неупругого рассеяния света при температуре жидкого азота от наночастиц меди и серебра, сформированных в стеклянной подложке методом ионной имплантации с последующим лазерным отжигом. Колебательные моды наблюдаются с высоким разрешением, что позволяет проводить количественный анализ на основе существующих теоретических моделей для МН. Предсказано и продемонстрировано сопоставлением расчетов с экспериментальными спектрами, что в результате лазерного отжига ионно-синтезированные МН могут изменить свою форму от сферической до вытянутой.

Список литературы

- [1] Semiconductor nanostructures / Ed. D. Bimberg. Springer, Berlin (2008). 365 p.
- [2] U. Kreibitz, M. Vollmer. Optical properties of metal clusters. Springer Verlag, Berlin (1995). 375 p.
- [3] M. Fujii, T. Nagareda, S. Nayashi, K. Yamamoto. Phys. Rev. B **44**, 6243 (1991).
- [4] M. Ferrari, F. Gonella, M. Montagna, C. Tosello. J. Appl. Phys. **79**, 2055 (1996).
- [5] G. Bachelier, A. Mlayah. Phys. Rev. B **69**, 205 408 (2004).
- [6] K.E. Lipinska-Kalita, D.M. Krol, R.J. Hemley, G. Mariotto, P.E. Kalita, Y. Ohki. J. Appl. Phys. **98**, 54 301 (2005).

- [7] J. Margueritat, J. Gonzalo, C.N. Afonco, G. Bacchelier, A. Mlayah, A.S. Laarakker, D.B. Murray, L. Sviot. *Appl. Phys. A* **89**, 369 (2007).
- [8] A.L. Stepanov. In: High-power and femtosecond lasers: properties, materials and applications / Eds P.-H.-Barret, M. Palmer. Nova Sci. Publ., N.Y. (2009).
- [9] А.И. Ряснянский, В. Palpant, S. Debrus, U. Pal, А.Л. Степанов. *ФТТ* **51**, 52 (2009).
- [10] B. Joseph, H.P. Lenka, P.K. Kuri, D.P. Mahapatra, R. Kesavamoorthy. *Int. J. Nanosci.* **6**, 6, 423 (2007).
- [11] A.L. Stepanov. In: Metal-polymer nanocomposites / Eds L. Nikolais, G Garotenuto. John Wiley & Sons Publ., Danvers (2004).
- [12] P.D. Townsend, P.J. Chandler, L. Zhang. Optical effects of ion implantation. Univ. Press, Cambridge (1994). 280 p.
- [13] А.А. Бухараев, Е.Ф. Куковицкий, Д.В. Овчинников, Н.А. Саинов, Н.И. Нургазизов. *ФТТ* **39**, 2065 (1997).
- [14] А.Л. Степанов, В.Н. Попок, D.E. Hole, А.А. Бухараев. *ФТТ* **43**, 2100 (2001).
- [15] А.Л. Степанов, В.Ф. Валеев, В.И. Нуждин, И.А. Файзрахманов. *ФТТ* **51**, 1801 (2009).
- [16] Справочник физических величин / Под ред. Г.А. Рябина. Союз, СПб. (2001).
- [17] А.Л. Степанов, U. Kreibig, A. Reinholdt, И.А. Файзрахманов. *ФТТ* **51**, 1619 (2009).
- [18] L.C. Nistor, J. van Landuyt, J.D. Barton, D.E. Hole, N.D. Skelland, P.D. Townsend. *J. Non-Cryst. Solids* **162**, 217 (1993).
- [19] G. Battaglin, E. Borsella, E. Cattaruzza, F. Gonella, R.F. Haglund, jr., G. Mattei, P. Mazzoldi, D.H. Osborne, jr., R. Polloni. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **141**, 274 (1998).
- [20] Т. Гилсон, П. Хендра. Лазерная спектроскопия КР в химии. Мир, М. (1973).
- [21] А.Л. Степанов, В.Ф. Валеев, В.И. Нуждин, И.А. Файзрахманов. *Письма в ЖТФ* **34**, 39 (2008).