

06

Исследование оптических свойств ZnO и Al₂O₃, имплантированных ионами серебра

© Н.М. Лядов,^{1,2} А.И. Гумаров,² В.Ф. Валеев,¹ В.И. Нуждин,¹ В.В. Базаров,¹ И.А. Файзрахманов^{1,2}

¹ Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского РАН, 420029 Казань, Россия

² Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Казань, Россия
email: nik061287@mail.ru

(Поступило в Редакцию 4 июня 2013 г.)

Методом оптической фотометрии в видимой области спектра проведены исследования образцов Al₂O₃ и ZnO, облученных ионами серебра с энергией 30 keV в широком интервале доз $(0.25-1) \cdot 10^{17}$ ion/cm². Установлено, что на спектрах оптического пропускания облученных образцов появляется селективная полоса поверхностного плазмонного резонансного поглощения наночастиц серебра, интенсивность которой немонотонно зависит от дозы облучения. Проведены теоретические расчеты распределения ионов серебра по глубине в исследованных образцах. Показано, что наблюдаемая в эксперименте немонотонность обусловлена увеличением коэффициента распыления подложки с ростом дозы облучения. Установлено, что термический отжиг в вакууме имплантированных слоев Al₂O₃ до температур $\sim 700^\circ\text{C}$ ведет к заметному уменьшению ширины полосы плазмонного поглощения без существенного изменения ее интенсивности. При более высоких температурах отжига происходит ее уширение и уменьшение интенсивности. Обнаружено, что отжиг в аналогичных условиях облученных пленок ZnO приводит к их полному испарению.

Введение

Нанокompозитные материалы на основе диэлектриков и полупроводников с наночастицами металлов (МН) являются объектами интенсивных исследований на протяжении последних 20 лет. В зависимости от свойств МН подобные материалы обладают интересными и практически важными магнитными, оптическими, нелинейно-оптическими, каталитическими свойствами. Особое место занимают системы с наночастицами благородных металлов, такими как Cu, Ag и Au, которые проявляют селективное поверхностное плазмонное резонансное (ППР) поглощение в видимой и ближней ИК-областях. Этот эффект обусловлен коллективным резонансным возбуждением электронов проводимости МН под действием электромагнитной волны, частота которой ω_p определяется известным уравнением [1]:

$$\varepsilon_1(\omega_p) + 2\varepsilon_m(\omega_p) = 0, \quad (1)$$

где ε_1 — действительная часть диэлектрической проницаемости металлической частицы ($\varepsilon_1 < 0$), а мнимая часть $\varepsilon_2 \ll 1$, ε_m — диэлектрическая проницаемость окружающей матрицы. Помимо резонансного поглощения при $\omega = \omega_p$ также происходит существенное усиление локального электромагнитного поля вблизи МН. Эти уникальные свойства плазмонных частиц обуславливают целый ряд новых физических эффектов, например увеличение сечения комбинационного рассеяния, увеличение эффективности светоизлучающих структур и т.д. [2,3].

Целью настоящей работы являлось исследование оптических свойств нанокompозитных слоев Al₂O₃ и ZnO с

наночастицами серебра, синтезированными методом имплантации ионов серебра в соответствующие матрицы, а также влияние на них термического отжига в условиях вакуума.

Методика экспериментов

Эксперименты по ионно-лучевому синтезу нанокompозитных слоев с наночастицами серебра были выполнены на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3. Имплантация ионов Ag⁺ с энергией 30 keV проводилась в широком интервале доз $(0.25-1) \cdot 10^{17}$ ion/cm². Плотность ионного тока составляла $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Облучаемый образец крепился на водоохлаждаемом держателе.

В качестве образцов использовались плоскопараллельные пластинки Al₂O₃ толщиной 2 mm и пленки ZnO толщиной около 250 nm на кварцевой подложке. Тонкие пленки ZnO осаждались методом ионного распыления мишени из Zn (чистота 99.99%) в атмосфере кислорода на оригинальной установке с ионным источником типа Кауфмана. В качестве рабочего газа использовался химически чистый Хе. Энергия ионов Хе⁺ составляла 1 keV, плотность ионного тока — $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Исследования морфологии поверхности и элементного состава образцов проводились на сканирующем электронном микроскопе „EVO 50 XVP“ фирмы „Zeiss“. Оптические измерения были выполнены на спектрофотометре „Hitachi-330“ в области 190–800 nm. Последовательный термический отжиг проводился в условиях вакуума ($\sim 10^{-3}$ Pa) в интервале 500–1000°C с шагом 100°C. Время отжига составляло 15 min.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что имплантация ионами серебра матриц ZnO и Al₂O₃ в указанном выше интервале доз ведет к формированию наночастиц серебра, о чем свидетельствуют спектры оптического пропускания в видимом диапазоне длин волн (рис. 1 и 2). На этих спектрах появляется характерная полоса поглощения с максимумом в области 500 nm, которая обусловлена ППР-поглощением наночастиц серебра. Общим для представленных спектров является немонотонная дозовая зависимость как интенсивности ППР-поглощения, так и положения ее максимума: в начале интенсивность увеличивается, а максимум сдвигается в длинноволновую область спектра с увеличением дозы имплантации. Это свидетельствует об увеличении как концентрации, так и среднего размера синтезируемых МН серебра. Однако при дальнейшем увеличении дозы имплантации серебра наблюдается обратная дозовая зависимость. Затем для матрицы оксида

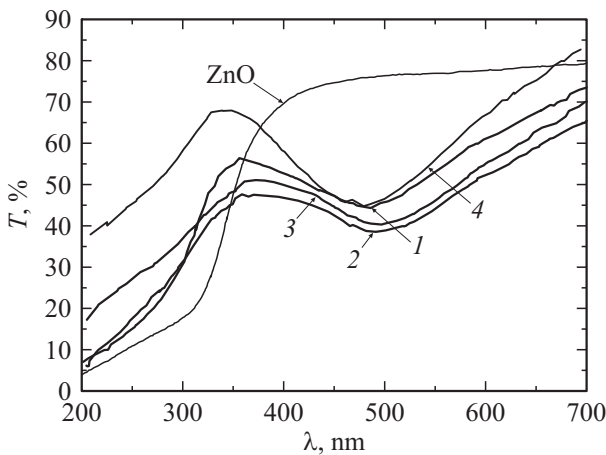


Рис. 1. Спектры оптического пропускания ZnO, имплантированного ионами Ag⁺ с дозами 0.25 · 10¹⁷ (1), 0.5 · 10¹⁷ (2), 0.75 · 10¹⁷ (3), 1 · 10¹⁷ ion/cm² (4).

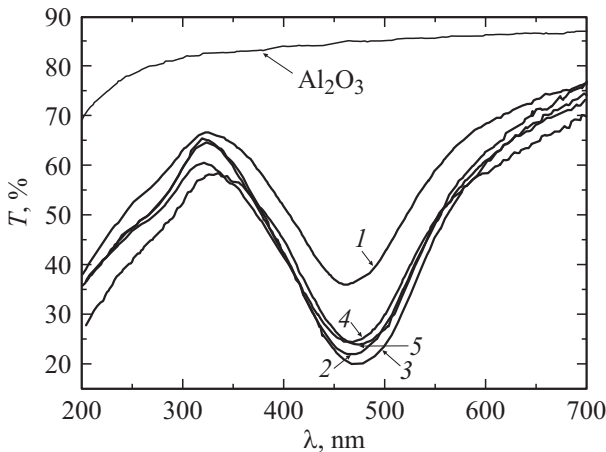


Рис. 2. Спектры оптического пропускания Al₂O₃, имплантированного ионами Ag⁺ с дозами 0.25 · 10¹⁷ (1), 0.37 · 10¹⁷ (2), 0.5 · 10¹⁷ (3), 0.75 · 10¹⁷ (4), 1 · 10¹⁷ ion/cm² (5).

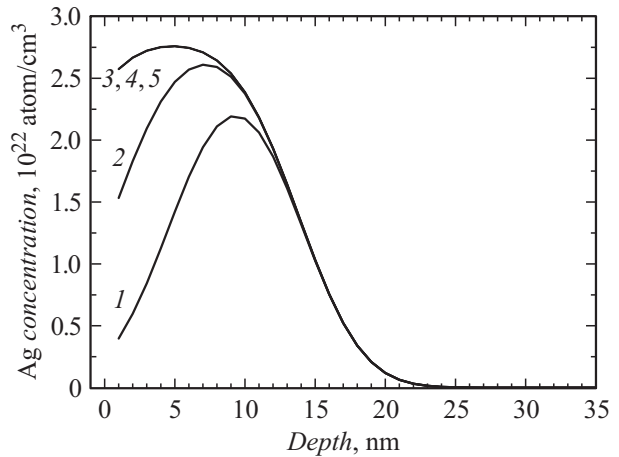


Рис. 3. Расчетные профили распределения концентрации серебра по глубине в Al₂O₃ при дозах имплантации: 0.25 · 10¹⁷ (1), 0.37 · 10¹⁷ (2), 0.5 · 10¹⁷ (3), 0.75 · 10¹⁷ (4), 1 · 10¹⁷ atom/cm² (5) с учетом распыления облучаемой подложки (коэффициент распыления S = 4 atom/ion).

алюминия наблюдается насыщение дозовой зависимости: положение и интенсивность ППР-поглощения перестают зависеть от дозы имплантации. Аналогичная дозовая зависимость наблюдается и для матрицы ZnO. Наблюдаемые в эксперименте дозовые зависимости ППР-поглощения связаны, как мы полагаем, с наличием ионного распыления имплантируемого слоя, которое лимитирует предельно достижимую концентрацию имплантируемой примеси и соответственно концентрацию и средний размер синтезируемых МН.

На рис. 3 приведены расчетные профили распределения по глубине $N(x)$ имплантированных атомов серебра в матрице Al₂O₃ для различных доз имплантации с учетом ионного распыления ($S = 4$ at/ion). Видно, что при дозе имплантации ионов серебра порядка 10¹⁷ ion/cm² происходит насыщение профиля распределения имплантированной примеси. В первом приближении можно считать, что оптическое пропускание T имплантированного образца в области ППР поглощения определяется коэффициентом поглощения α и толщиной d имплантированного слоя

$$T \propto \exp(-\alpha d), \tag{2}$$

$$\alpha d \propto N, \tag{3}$$

где N — общее количество имплантированной примеси серебра [4]. При этом предполагается, что все имплантированные атомы серебра входят в состав металлических наночастиц. На рис. 4 приведена расчетная зависимость

$$N \propto S = \int N(x) dx \tag{4}$$

от дозы имплантации, где S — площадь профиля распределения имплантированной примеси. Видно, что общее количество имплантированных атомов серебра монотонно увеличивается, достигает насыщения и при

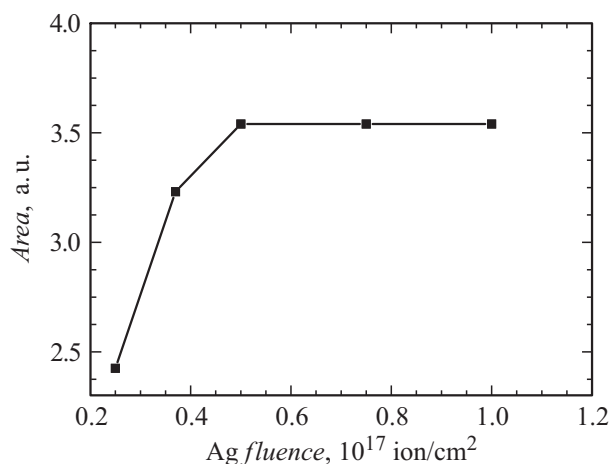


Рис. 4. Дозовая зависимость площади профиля распределения имплантированной примеси серебра в Al_2O_3 .

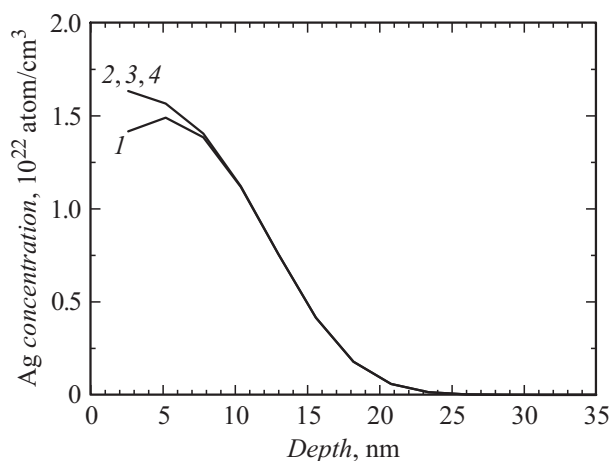


Рис. 5. Расчетные профили распределения концентрации серебра по глубине в ZnO при дозах имплантации: $0.25 \cdot 10^{17}$ (1), $0.5 \cdot 10^{17}$ (2), $0.75 \cdot 10^{17}$ (3), $1 \cdot 10^{17}$ atom/cm² (4) с учетом распыления облучаемой подложки (коэффициент распыления $S = 5$ atom/ion).

дозах имплантации выше 10^{17} ion/cm² не зависит от дозы имплантации, что не согласуется с данными по оптическому пропусканию. Причина такого расхождения состоит в том, что в расчетах мы считали коэффициент распыления постоянной величиной. Однако при высокодозной ионной имплантации элементный и фазовый состав имплантируемого слоя существенно меняются, что не может не привести к изменению коэффициента распыления в ту или иную сторону, в нашем случае — к его увеличению.

Аналогичные рассуждения качественно верны и для случая имплантации тонких пленок ZnO . Количественные отличия, а именно заметно меньшая величина ППР-поглощения и соответственно меньшее содержание наночастиц серебра, связаны с двумя основными причинами. Во-первых, коэффициент распыления ZnO ионами серебра выше, чем у Al_2O_3 , и составляет,

согласно расчетам, около 5 at./ion. Во-вторых, средний проекционный пробег ионов серебра с энергией 30 keV в матрице ZnO также меньше и составляет около 11 nm. Оба этих фактора приводят к заметному снижению предельно достижимой концентрации атомов серебра в имплантируемом слое ZnO (рис. 4).

Известно, что ионная имплантация и в особенности высокодозная приводит к существенному увеличению коэффициента поглощения имплантируемого слоя из-за генерации и накопления большого количества структурных дефектов, а также наличия растворенных примесных атомов [5]. Благодаря этому диэлектрическая функция матрицы ϵ_m становится комплексной величиной. Кроме того, структурные дефекты и примесные атомы могут присутствовать и в синтезированных металлических наночастицах (например, равновесная растворимость Al в Ag составляет 8 at.%, а Zn в Ag — 20 at.% [6]). Последнее может вести к укорочению времени релаксации электронов проводимости металлической частицы. Оно будет определяться не только рассеянием электронов на границе наночастицы. Перечисленные выше факторы помимо разброса МН по размерам способствуют уширению пика плазмонного поглощения МН, а также влияют на его спектральное положение.

В связи с этим нами изучено влияние термического отжига на интенсивность, ширину и спектральное положение ППР-поглощения синтезированных слоев. С этой целью был проведен пошаговый термический вакуумный отжиг образца Al_2O_3 , имплантированного ионами серебра с дозой $5 \cdot 10^{16}$ ion/cm², который проявляет наиболее интенсивное ППР-поглощение. Отжиг проводился в температурном интервале от 500 до 1000°C с шагом 100°C. Полученные результаты приведены на рис. 6. Обнаружено, что с повышением температуры отжига до $\sim 700^\circ\text{C}$ происходит сдвиг максимума ППР-поглощения в коротковолновую область спектра, а его ширина заметно уменьшается. Интенсивность ППР-поглощения в этом температурном интервале практи-

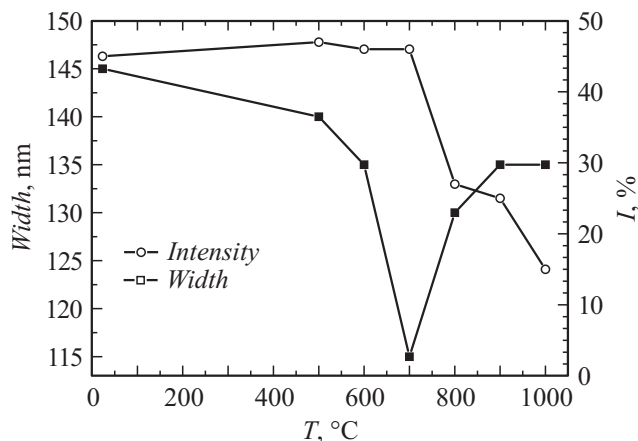


Рис. 6. Влияние термического отжига в условиях вакуума на интенсивность и ширину ППР-поглощения наночастиц серебра в Al_2O_3 .

чески не меняется. При температурах отжига $\sim 700^\circ\text{C}$ и выше максимум ППР-поглощения смещается уже в длинноволновую область спектра (460 nm), а его ширина сначала увеличивается, а затем не меняется с дальнейшим повышением температуры отжига. В данном температурном интервале заметно уменьшается и интенсивность пика ППР-поглощения. Немонотонная зависимость параметров спектра поглощения от температуры отжига свидетельствуют о сложном характере изменений диэлектрических и структурных параметров композиционного слоя в исследованном интервале температур отжига. Несомненно, что здесь может иметь место отжиг радиационных дефектов как матрицы, так и МН, процесс оствальдовского созревания наночастиц, при котором относительно большие наночастицы растут за счет растворения небольших наночастиц, диффузионного растворения МН и, возможно, испарение наночастиц серебра с поверхности. Однако, сделать вывод о том, какой из этих механизмов превалирует в каждом температурном интервале невозможно, основываясь только на результатах исследований оптических свойств. Необходимы детальные структурные исследования.

Провести аналогичные исследования для имплантированных серебром тонких пленок ZnO не удалось. Было установлено, что термический отжиг в условиях вакуума при температурах 600°C и выше ведет к испарению модифицированного слоя пленки.

Заключение

Таким образом, в результате проведенных экспериментов установлено, что ионная имплантация Ag^+ в матрицы Al₂O₃ и ZnO приводит к формированию наночастиц серебра во всем исследованном интервале доз имплантации, о чем свидетельствует появление селективной полосы ППР-поглощения в спектрах оптического пропускания. Установлено, что ее интенсивность и спектральное положение немонотонно зависят от дозы имплантации ионов серебра. Методом моделирования профилей распределения по глубине имплантированной примеси показано, что данная особенность связана с ионным распылением облучаемой подложки. При этом необходимо положить, что коэффициент распыления зависит от дозы имплантации. Кроме того, ионное распыление заметным образом ограничивает максимально достижимую концентрацию внедренной примеси. Этим в основном объясняется существенно меньшая интенсивность ППР-поглощения наночастиц серебра в матрице ZnO по сравнению с Al₂O₃ при равных дозах имплантации. Установлено, что термический отжиг в вакууме имплантированных слоев Al₂O₃ до температур $\sim 700^\circ\text{C}$ ведет к заметному уменьшению ширины полосы ППР-поглощения без существенного изменения ее интенсивности. При более высоких температурах отжига происходят ее уширение и уменьшение интенсивности. Обнаружено, что отжиг в аналогичных условиях им-

плантированных пленок ZnO приводит к их полному испарению.

Работа была 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.“

Список литературы

- [1] *Maier S.A.* Plasmonics: Fundamentals and Applications. Springer Science. 2007. 223 p.
- [2] *Климов В.В.* УФН. 2008. Т. 178. Вып. 8. С. 875–880.
- [3] *Stepanov A.L., Khaibullin I.B.* // Rev. Adv. Mater. Sci. 2005. N 9. P. 109–129.
- [4] *Гарбуни М.* Физика оптических явлений. М.: Энергия. 1967. 496 с.
- [5] *Руссел Х., Руге И.* Ионная имплантация. М.: Наука. 1983. 360 с.
- [6] *Головин В.А., Ульянова Э.Х.* Свойства благородных металлов и сплавов. М.: Металлургия. 1964. 188 с.