

06.1;09.4

Формирование периодической дифракционной структуры на основе полиметилметакрилата с наночастицами серебра методом ионной имплантации

© М.Ф. Галяутдинов¹, В.И. Нуждин¹, Я.В. Фаттахов¹,
Б.Ф. Фаррахов¹, В.Ф. Валеев¹, Ю.Н. Осин², А.Л. Степанов^{1,2,3}

¹ Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского
Казанского научного центра РАН

² Казанский федеральный университет

³ Казанский национальный исследовательский технологический университет

E-mail: aanstep@gmail.com

Поступило в Редакцию 3 февраля 2015 г.

Предложена методика формирования оптических дифракционных элементов на поверхности полиметилметакрилата при его имплантации ионами серебра ($E = 30 \text{ keV}$, $D = 5.0 \cdot 10^{14}$ и $1.5 \cdot 10^{17} \text{ ion/cm}^2$, $I = 2 \mu\text{A/cm}^2$) через никелевую сетку (маску). В процессе имплантации в немаскированных областях облучаемого полимера были синтезированы наночастицы серебра. Формирование периодических поверхностных микроструктур при локальном распылении полимера во время имплантации контролировалось с помощью оптического микроскопа. Показана эффективность функционирования полученного дифракционного оптического элемента при его зондировании излучением полупроводникового лазера в видимом диапазоне.

Композиционные микроструктурированные материалы на основе оптически прозрачных диэлектриков, содержащие наноразмерные элементы, в настоящее время используются в качестве оптических дифракционных элементов (решеток) и фотонных кристаллов, а современный раздел физики, изучающий подобные явления, называется дифракционная нанофотоника [1]. На практике подобные дифракционные решетки (ДР) могут быть использованы в элементах оптической коммуникации для введения в тонкопленочные волноводы лазерного излучения или фильтрации в волноводе оптического сигнала. Наноразмерными

элементами в структуре ДР могут служить металлические наночастицы, в частности частицы благородных металлов [2]. Коллективное возбуждение электронов проводимости в таких наночастицах (поверхностный плазмонный резонанс — ППР) под действием электромагнитной волны света и вызванное резонансное усиление локального поля существенно модифицируют диэлектрические константы эффективных сред на специфических частотах света [3,4]. Взаимодействие света с периодическими структурами, в особенности с металлодиэлектрическими, являются предметом интенсивных исследований [1]. В таких структурах может проявляться широкий спектр резонансных оптических эффектов, определяющих уникальные свойства упорядоченной композиционной среды.

Дифракционные решетки, содержащие металлические наночастицы, проявляющие эффект ППР, называют плазмонными ДР.

На практике используются различные способы изготовления ДР на основе диэлектриков, такие как механическая нарезка, а также получение слепка с нарезных решеток, технология с применением магнитной жидкости, фотолитографический и голографические способы и др. Относительно недавно нами был предложен и экспериментально апробирован способ формирования ДР на основе неорганических стекол и кристаллов, содержащих в своей структуре металлические наночастицы, сформированные ионной имплантацией через поверхностные маски [5,6].

Цель настоящего исследования заключается в демонстрации возможности формирования ДР для видимого диапазона на основе полимерных матриц, на примере полиметилметакрилата (ПММА), в периодических областях которых синтезированы наночастицы благородных металлов, в частности серебра, методом ионной имплантации через поверхностную маску. Полимерные материалы активно используются для построения различных типов оптических волноводов и управляющих светом фотонных элементов, таких как призмы, линзы и др. При этом следует отметить, что органические материалы к настоящему времени менее исследованы по сравнению с металлами и полупроводниками с точки зрения ионного-радиационного воздействия и возможности микро- и наноструктурирования в условиях ионной имплантации.

Для формирования ДР на полимерной основе были использованы оптически прозрачные подложки ПММА толщиной 1 mm. Имплантация проводилась ионами Ag^+ с энергией 30 keV, дозами облучения от

$5.0 \cdot 10^{14}$ и до $1.5 \cdot 10^{17}$ ion/cm² и плотности тока в ионном пучке $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ в остаточном вакууме 10^{-5} Pa на ионном ускорителе ИЛУ-3 по методике, ранее описываемой в работе [7], но через поверхностную маску — никелевую сетку с размерами квадратных ячеек $20 \mu\text{m}$. Спектры оптического пропускания образцов Ag:ПММА были измерены на спектрофотометре Avantes-2048. Локальная морфология поверхности была исследована методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полу-контактной моде с помощью FastScan Brucker. Визуализация глубинного профиля решетки, возникающей в результате распыления ПММА при имплантации, регистрировалась на профилометре ContourGT-K Brucker и оптическом микроскопе Микромед Полар-1. Анализ оптических дифракционных картин от ДР проводился при их зондировании полупроводниковым лазером на длине волны 527 nm .

Моделирование концентрационных профилей распределения имплантированного серебра с энергией 30 keV в ПММА по глубине с помощью компьютерного алгоритма SRIM-2013 показало, что в приповерхностном имплантированном слое полимера происходит накопление атомов серебра. Накопление металла в локальном слое, как будет обсуждаться далее, ведет к пересыщению атомами металла, зарождению и росту наночастиц серебра. Общая толщина имплантированного слоя, а следовательно, и толщина активного слоя с наночастицами формируемой ДР в ПММА для данных условий имплантации не превышает $\sim 100 \text{ nm}$.

На рис. 1, а приведены спектры линейного оптического пропускания для исходного ПММА, а также имплантированных с различными дозами Ag:ПММА. Как видно из рисунка, в процессе образования происходит монотонное понижение прозрачности образца (кривые 1 и 2), обусловленное разрушением структуры полимера и, в частности, образованием углеродных фрагментов (карбонизация) [8]. Начиная с дозы $1.0 \cdot 10^{16}$ ion/cm² в спектре Ag:ПММА наблюдается появление селективной полосы поглощения с максимумом $\sim 500 \text{ nm}$ (кривая 3), обусловленной образованием Ag-наночастиц и проявлением эффекта ППР. С ростом ионной дозы наблюдается смещение максимума ППР в сторону длинных волн, что соответствует повышению концентрации серебра в образце и увеличению размеров наночастиц серебра [9].

Подобные закономерности наблюдаются в случае ионного синтеза наночастиц благородных металлов в различных неорганических стеклах и кристаллах и не раз демонстрировались в литературе [4–6]. Прове-

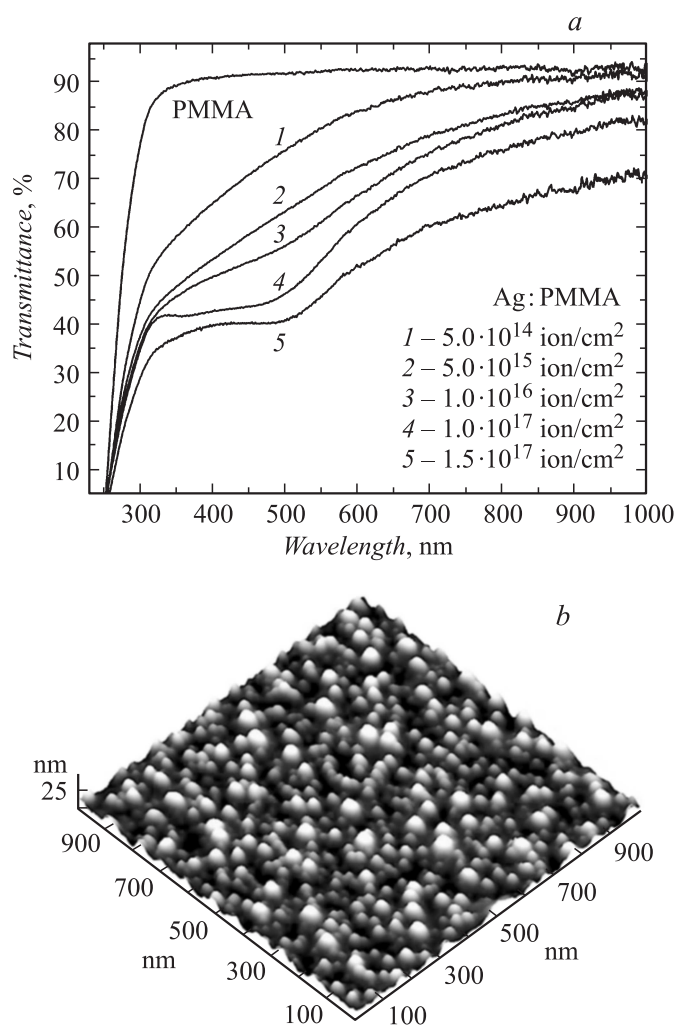


Рис. 1. *a* — спектры оптического пропускания необлученного ПММА и Ag:ПММА, полученных имплантацией различными дозами; *b* — АСМ-изображение поверхности ПММА после имплантации ионами серебра в области полимера, не покрытого сеткой.

денные моделирования по теории Ми коэффициента экстинкции наночастиц серебра, помещенных в матрицу ПММА [4], также указывают на смещение плазмонного максимума наночастиц серебра в сторону больших длин волн при увеличении их размеров, что согласуется с экспериментально-наблюдаемыми спектрами (рис. 1, *a*).

Для формирования плазмонных ДР на Ag:ПММА была выбрана доза имплантации $2.5 \cdot 10^{16}$ ion/cm², при которой гарантированно происходит образование наночастиц серебра [7]. При этом, как было показано наблюдениями на просвечивающем электронном микроскопе в работе [7], средний размер наночастиц серебра составлял ~ 10 nm. АСМ-изображение поверхности такого образца Ag:ПММА в области, не защищенной маской, приведено на рис. 1, *b*. В отличие от относительно ровной поверхности необлученного ПММА, шероховатость которой не превышала 1.5 nm, морфология имплантированной области Ag:ПММА характеризуется наличием полусферических образований, как результата частичного обнажения сферических наночастиц серебра на поверхности, аналогично тому, как это наблюдалось ранее для ионно-синтезированных металлических наночастиц на силикатных стеклах и сапфире [4]. Рост наночастиц серебра в имплантированном слое и оголение части из них на поверхности ПММА (рис. 1, *b*) согласуются с появлением в оптическом спектре ППР-поглощения (рис. 1, *a*). Оголение обусловлено повышенным распылением ПММА по сравнению с распылением наночастиц серебра.

Поверхностные микроструктуры на имплантированном ионами серебра через маску ПММА наблюдались на оптическом микроскопе (рис. 2, *a*). Как видно из рисунка, вся поверхность образца представляет собой упорядоченную решетку с ячейками размером 20 μ m, которые были сформированы при имплантации ПММА ионами серебра в заданном режиме. При этом квадратная область ячеек представляет собой ионно-облученный ПММА, т.е. структуру полимера с наночастицами серебра, проявляющими поглощение ППР, в видимом диапазоне (рис. 1, *a*). Области (стенки) между квадратными ячейками решетки состоят из необлученного полимера.

Измерения, проведенные на профилометре на границе между ПММА и Ag:ПММА, однозначно указывают на то, что во время имплантации ПММА ионами серебра и формирования структуры ДР происходит эффективное распыление поверхности подложки ПММА. В результате на облученной части ПММА образуется ступенька (впади-

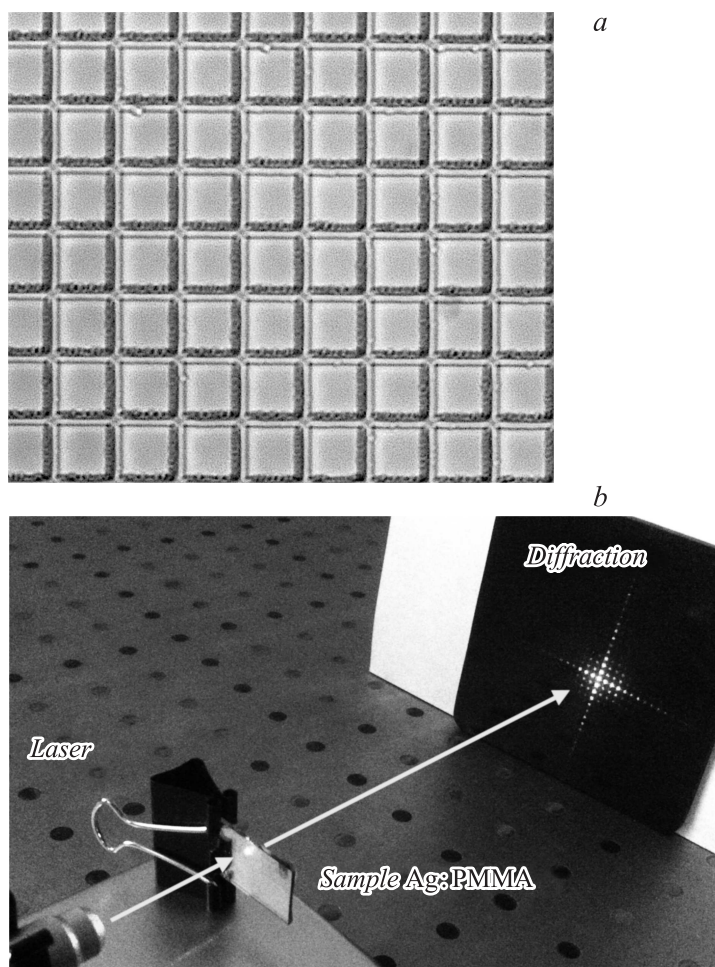


Рис. 2. *a* — изображение, полученное на оптическом микроскопе, микроструктурированного ПММА, имплантированного ионами серебра через поверхностную маску. Размер ячейки ДР $20\ \mu\text{m}$. *b* — изображение картины дифракционного рассеяния, полученное на экране при пропускании света через микроструктурированный ПММА с ионно-синтезированными наночастицами серебра, зондируемого лазером на длине волны $527\ \text{nm}$.

на), и слой Ag:ПММА находится ниже уровня необлученного ПММА на глубину нескольких десятков нанометров. Отметим, что данный результат является первым экспериментальным доказательством на практике распыления поверхности ПММА при его низкоэнергетической имплантации ионами серебра.

Как известно, имплантация ионами металла диэлектрика ведет к увеличению его показателя преломления вплоть до $\sim 1.7-1.9$ для видимой области спектра (особенно на частотах поглощения ППР металлических наночастиц) [10,11]. Очевидно, что в результате облучение ПММА через маску формируется микроструктура с фазовым контрастным периодически изменяемым распределением оптических констант среды, т.е. между ячейками решетки Ag:ПММА и ее стенками ПММА ($n_{\text{ПММА}} = 1.5$). Поэтому сформированная микроструктура с синтезированными наночастицами серебра может быть использована на практике в качестве двумерного фотонного кристалла или эффективно-го оптического дифракционного элемента. Полученная имплантацией при заданных режимах микроструктура с периодически изменяемым показателем преломления представляет собой ДР. В качестве иллюстрации на рис. 2, *b* приведено изображение оптической дифракции, регистрируемое при зондировании на просвет сформированной ДР полупроводниковым лазером на длине волны 527 нм. Отметим, что дифракционное изображение получено в видимом диапазоне на длинах волн ППР-поглощения наночастиц серебра. Поэтому очевидно, что, манипулируя режимами ионной имплантации и синтезируя наночастицы различного размера, меняя тем самым эффективный показатель преломления отдельных элементов в ДР, можно управлять ее оптическими и дифракционными характеристиками.

Таким образом, в данной работе рассмотрен процесс ионного синтеза наночастиц серебра в ПММА и продемонстрирована методика создания двумерного оптического плазмонного дифракционного элемента при низкоэнергетической ионной имплантации полимера через металлическую маску. В результате получены микроструктуры, фазовый контраст в которых обеспечивается имплантированными областями полимера, содержащими наночастицы серебра, обладающих плазмонным резонансным поглощением. Кроме того, впервые на практике экспериментально показано эффективное распыление поверхности полимера при его имплантации ионами металла. Полученные резуль-

таты составили основу технологии формирования ДР на тонких слоях ПММА с наночастицами серебра для заявки на изобретение [12].

Основным практическим применением полученных результатов является создание новых эффективных элементов плазмонной оптики, таких как интеллектуальные линзы, брэгговские решетки, плазмонные кристаллы и др. [1].

Данная работа была частично поддержана РНФ 14-13-00758, РФФИ № 15-48-02525_p_Поволжье и НИР госзадания „Проект 14-75“.

Список литературы

- [1] *Сойфер В.А.* (ред.) Дифракционная нанофотоника. М.: Физматлит, 2011; Дифракционная оптика и нанофотоника. М.: Физматлит, 2014.
- [2] *Fleming L.A.H., Wackerow S., Hourd A.C., Gillespie W.A., Seifert G., Abdolvand A.* // Opt. Express. 2012. V. 20. P. 22 579–22 584.
- [3] *Kreibig U., Vollmer M.* Optical properties of metal clusters. Berlin: Springer-Verlag, 1995.
- [4] *Степанов А.Л.* Фотонные среды с наночастицами, синтезированными ионной имплантацией. Саарбрюккен: Lambert Acad. Publ., 2014.
- [5] *Stepanov A.L., Galyautdinov M.F., Evlyukhin A.B., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Osin Y.N., Evlyukhin E.A., Kiyas R., Kavetskiy T.S., Chichkov B.N.* // Appl. Phys. A. 2013. V. 111. P. 261–264.
- [6] *Степанов А.Л., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Галютдинов М.Ф., Осин Ю.Н.* Дифракционная решетка: Патент РФ № 140494. 2014.
- [7] *Stepanov A.L., Abdullin S.N., Petukhov V.Y., Osin Y.N., Khaibullin R.I., Khaibullin I.B.* // Phil. Mag. B. 2000. V. 80. P. 23–38.
- [8] *Свиридов Д.В.* // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 4. С. 1–15.
- [9] *Stepanov A.L., Popok V.N.* // Surf. Sci. 2004. V. 566. P. 1250–1254.
- [10] *Townsend P.D., Chandler P.J., Zhang L.* Optical effects of ion implantation. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
- [11] *Stepanov A.L., Hole D.E., Townsend P.D.* // J. Non-Cryst. Solids. 1999. V. 244. P. 275–279.
- [12] *Степанов А.Л., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Галютдинов М.Ф., Осин Ю.Н.* Дифракционная решетка на полимерной основе: Патент РФ № 2561197, 2015.