

05;07

Плавление наночастиц серебра в матрице стекла при лазерном отжиге

© А.Л. Степанов, В.Ф. Валеев, В.И. Нуждин, И.А. Файзрахманов,
Чичков Б.Н.

Лазерный центр Ганновера, 30419 Ганновер, Германия
Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского РАН,
420029 Казань, Россия
E-mail: a.stepanov@lzh.de anstep@kfti.knc.ru

Поступило в Редакцию 28 февраля 2008 г.

Исследовано воздействие излучения KrF эксимерного лазера на композиционный метаматериал на основе натриево-калиевого силикатного стекла, содержащего ионно-синтезированные наночастицы серебра, в зависимости от числа лазерных импульсов наносекундной длительности. Установлено, что с увеличением числа лазерных импульсов происходит монотонное уменьшение размеров наночастиц серебра в имплантированном слое. При этом обнаружено, что при лазерном отжиге происходит диффузия серебра в глубь стекла, а также частичное испарение металла с поверхности образца. Наблюдаемое уменьшение размеров наночастиц серебра обсуждается с точки зрения одновременного плавления как наночастиц серебра, так и матрицы стекла.

PACS: 41.75.Cn, 61.80.Ba, 78.40.q, 81.20.n

В настоящее время композиционные метаматериалы, содержащие металлические наночастицы (МН), рассматриваются как основа для создания новых фотонных сред с перспективой их применения в области оптоэлектроники и нелинейной оптики [1]. Параллельно с поиском и развитием современных технологий по синтезу наночастиц определенное внимание на практике уделяется методикам контроля и управления за размером МН. Это обусловлено тем, что определенные уникальные физические свойства, такие как квантовый размерный эффект, одноэлектронная проводимость и другие, проявляются в МН предопределенного размера [1]. Одним из известных и применяемых на практике способов контролируемой модификации МН в различных диэлектрических средах является термический отжиг, который позволяет управлять размером частиц и распределением их по размерам путем их плавления [2].

Относительно недавно было показано, что для этой цели можно использовать лазерный отжиг [3,4]. Так, в работе [5] была продемонстрирована возможность уменьшения среднего размера МН, находящихся в натриево-кальциевом силикатном стекле (НКСС), путем облучения композиционного метаматериала несколькими импульсами эксимерного KrF лазера на длине волны фундаментального поглощения стеклянной матрицы. Однако, несмотря на результаты работы [5], имеется ряд принципиальных вопросов в понимании механизмов модификации МН под воздействием мощных импульсов эксимерного лазера. В частности, представляется актуальным исследовать процесс лазерного отжига метаматериалов с ионно-синтезированными МН в зависимости от количества прикладываемых лазерных импульсов. Для этих целей был проведен синтез наночастиц серебра в НКСС имплантацией ионов Ag^+ с энергией 60 keV и дозой $4 \cdot 10^{16}$ ion/cm² при плотности тока в ионном пучке $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, по методике, подробно описанной в работе [6]. Лазерная обработка имплантированного образца Ag:НКСС проводилась различным числом импульсов (от 1 до 20) эксимерного KrF лазера ($\lambda = 248 \text{ nm}$) с длительностью 25 ns, с частотой следования 1 Hz при плотности энергии в импульсе $0.25 \text{ J}/\text{cm}^2$. Длина волны лазерного излучения лежала в области фундаментального поглощения НКСС (край поглощения расположен $\sim 300 \text{ nm}$). Спектры оптического поглощения были измерены на двухлучевом спектрометре Perkin Elmer Lambda 19. Экспериментальные спектры пропускания сопоставлялись с расчетными спектрами экстинкции, полученными в рамках классической теории взаимодействия электромагнитной волны со сферической частицей (теорией Ми) [7]. Распределение атомов серебра по глубине в стекле было определено методом обратного резерфордовского рассеяния (ОРР) на электростатическом ускорителе Ван дер Грааф.

Лазерное облучение 20 импульсами исходной подложки НКСС не вызвало изменения пропускания в видимом спектральном диапазоне. Оптические спектры пропускания имплантированного образца Ag:НКСС до и после импульсной лазерной обработки представлены на рис. 1. Все спектры Ag:НКСС характеризуются наличием селективных полос поглощения за счет эффекта поверхностного плазмонного резонанса (ППР) наночастиц серебра [1]. Из рис. 1 следует, что с ростом числа лазерных импульсов интенсивность полосы пропускания имплантированного образца Ag:НКСС монотонно возрастает от 17% в минимуме до 35% после 20 импульсов, а минимум пропускания синфазно смещается в коротковолновую область спектра от 480 до 470 nm.

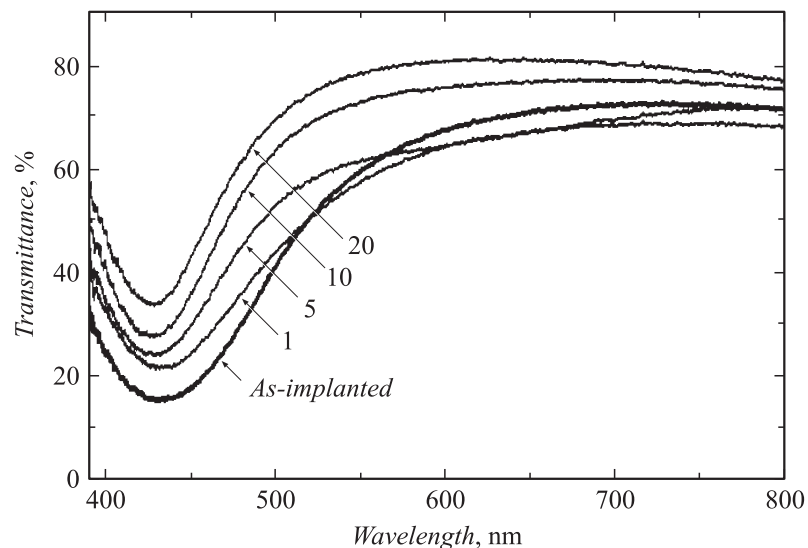


Рис. 1. Спектры оптического пропускания НКСС, содержащего ионно-синтезированные наночастицы серебра, после воздействия различным числом импульсов лазерного излучения.

Согласно теории Ми [7], наблюдаемый сдвиг спектрального положения минимума на спектре пропускания, связанного с ППР поглощением МН, свидетельствует о том, что импульсная лазерная обработка имплантированных образцов Ag:HKSS ведет к уменьшению среднего размера МН. Основываясь на результатах расчетов спектров экстинкции, соответствующих экспериментальным полосам ППР поглощения (рис. 1), можно заключить, что после облучения 20 лазерными импульсами Ag:HKSS средний размер наночастиц серебра уменьшается примерно в два раза от ~ 20 nm (для исходного имплантированного образца) до ~ 10 nm. С другой стороны, в работе [8] было высказано предположение о том, что при облучении SiO_2 с наночастицами серебра лазером Nd:YAG в области прозрачности стекла и вблизи ППР поглощения МН ($\lambda = 532$ nm) происходит окисление частиц. Для проверки этого в настоящей работе было проведено моделирование спектров экстинкции частиц сложного состава серебряное ядро/оболочка Ag_2O (рис. 2)

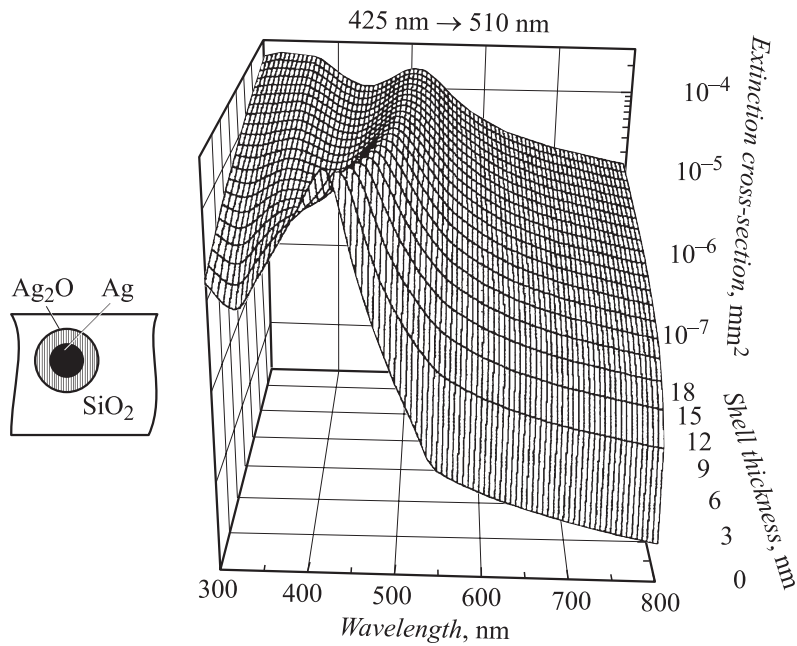


Рис. 2. Расчетные спектры оптической экстинкции наночастиц серебра размером 10 nm с оболочкой из оксида серебра, находящихся в матрице силикатного стекла, в зависимости от толщины оболочки. Стрелкой указано направление смещения спектрального положения максимума ППР поглощения МН при увеличении толщины их оболочки.

по теории Ми [7]. Как видно из рисунка, появление оболочки из Ag_2O на поверхности серебряных наночастиц ведет к смещению спектров экстинкции ППР в длинноволновую область спектра, т.е. в противоположную от наблюдаемого в эксперименте смещения (рис. 1). Поэтому для данных условий эксперимента по лазерному отжигу ($\lambda = 248 \text{ nm}$) более вероятной причиной изменения спектров является уменьшение размеров МН, а не образование у них оксидной оболочки.

Повышение интенсивности полос ППР пропускания также можно объяснить уменьшением фактора заполнения серебра в имплантированном слое образца. Для оценки такой возможности были проведены измерения профиля распределения по глубине атомов серебра в образце

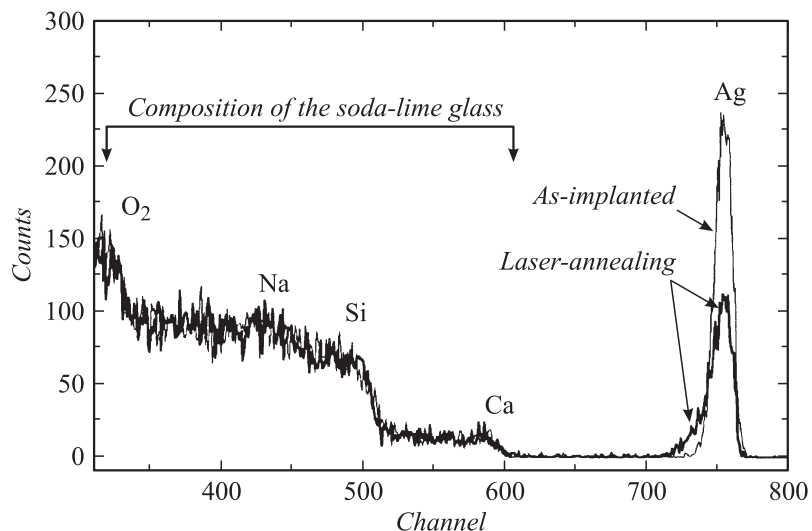


Рис. 3. Спектры обратного резерфордского рассеяния НКСС, содержащего ионно-синтезированные наночастицы серебра, до и после воздействия 5 импульсами лазерного излучения.

Ag:HKSS после отжига 5 лазерными импульсами, методом ОРР. На рис. 3 приведены спектры ОРР образца Ag:HKSS до и после лазерного отжига. Из рисунка видно, что в результате лазерного отжига происходит заметное изменение профиля распределения серебра по глубине в НКСС по сравнению с исходным образцом. Во-первых, наблюдается уменьшение концентрации серебра в максимуме распределения по глубине, а его положение сохраняется. Аналогичное изменение спектров ОРР при отжиге эксимерным лазером наблюдалось в кварцевом стекле, имплантированном ионами висмута [9]. В этой работе было высказано предположение об испарении части имплантированных атомов с поверхности образца при лазерном отжиге, что может иметь место и при наших условиях отжига. Помимо понижения концентрации в максимуме примесного профиля также наблюдается его уширение, что указывает на диффузию атомов серебра от поверхности НКСС в объем образца. Очевидно, что повышение диффузионной подвижности атомов серебра обусловлено разогревом матрицы под действием мощных лазерных

импульсов. Тогда, значительное повышение температуры стеклянной матрицы должно вести к частичному растворению наночастиц серебра. Это, в свою очередь, ведет к тому, что приповерхностный слой стекла оказывается насыщенным растворенными атомами примеси и возникает существенный градиент концентрации примеси, что также способствует диффузии примеси в глубь образца. Таким образом, из наблюдаемых ОРР закономерностей можно заключить, что в результате воздействий мощными импульсами эксимерного лазера на композиционный метаматериал типа Ag:НКСС происходит разогрев его приповерхностного слоя с имплантированной примесью до такой степени, чтобы стимулировать процессы разрушения МН.

Оптические свойства композиционного метаматериала можно описать в рамках теории эффективной среды [1]. При таком подходе метаматериал считается гомогенным, что позволяет применить для него законы геометрической оптики, например, оценить оптическую глубину проникновения (α^{-1}) лазерного импульса, где α — линейный коэффициент поглощения. На данной толщине НКСС происходит поглощение лазерного излучения, которое трансформируется в тепло матрицы. Значение α^{-1} для НКСС по оценкам [10] составляет несколько микрон, что значительно перекрывает толщину имплантированного слоя (~ 60 nm) в образце Ag:НКСС [4]. Процесс разогрева матрицы вследствие импульсного лазерного принято также характеризовать длиной тепловой диффузии [11], которая выражается как $l(\tau) = \sqrt{D\tau}$, где D — коэффициент диффузии тепла и τ — длительность лазерного импульса. Для рассматриваемого случая $\tau = 25$ ns величина $l(\tau)$ для НКСС составляет примерно 115 nm. Таким образом, при наносекундных длительностях импульсного лазерного воздействия толщина поглощающего слоя НКСС заметно превышает длину тепловой диффузии ($l(\tau) < \alpha^{-1}$). Из этого можно заключить, что вклад тепловой диффузии в процесс разогрева Ag:НКСС во время действия лазерного импульса несуществен. К тому же величина $l(\tau)$ полностью перекрывает толщину имплантированного слоя в НКСС. Для оценки возрастания температуры мишени при воздействии на нее лазерного импульса воспользуемся решением теплового уравнения [11]:

$$T \approx \frac{F_{laser}(1 - R_{surf})}{l(\tau)\rho C_p} + T_0, \quad (1)$$

где F_{laser} — флюенс одиночного импульса, R_{surf} — оптическое отражение, T_0 — начальная температура НКСС, ρ — плотность

и C_p — теплоемкость материала. Соотношение (1) удовлетворяет условиям: $l(\tau) < \alpha^{-1}$; поток тепла строго перпендикулярен облучаемой поверхности образца; большой диаметр лазерного пучка (~ 0.5 см, как в настоящем эксперименте) [11]. Воспользуемся значением R_{surf} НКСС на длине волны 248 nm из работы [12]. Оценка температуры поверхности стекла при поглощении одного лазерного импульса составляет примерно 800°C , что выше температуры плавления НКСС ($\sim 700^\circ\text{C}$ [12]). Экспериментальным доказательством плавления НКСС служат наблюдения в оптическом микроскопе: поверхность стекла после лазерного воздействия слегка оплавливается и приобретает волнистую форму. Трансформация в тепло энергии лазерного излучения происходит в относительно тонкой поверхностной области стекла, содержащей и имплантированный слой, что приводит к его разогреву и плавлению. При этом известно, что в случае серебра температура плавления объемного материала понижается с 960 до $\sim 500^\circ\text{C}$ при уменьшении размеров частиц до значений менее 50 nm [12].

Все приведенные в работе данные позволяют заключить, что при разогреве стеклянной матрицы до столь высокой температуры $\sim 800^\circ\text{C}$ будет происходить плавление МН. Под воздействием лазерного излучения образуется жидкий расплав металл–стекло, который практически мгновенно замораживается после прохождения наносекундного импульса. Таким образом, в настоящей работе продемонстрирована принципиальная возможность использования на практике импульсного лазерного облучения диэлектрических материалов, содержащих в своем объеме МН, контролируемой модификации их размеров.

Данная работа была поддержана ОФН РАН „Новые материалы и структуры“ и РФФИ (№ 04-02-97505-р и 06-02-08147-офи).

Список литературы

- [1] *Sarychev A., Shalaev V.* Electrodynamics of metamaterials. New York: World Sci. Publ., 2007.
- [2] *Mei Q.S., Lu K.* // Prog. Mater. Sci. 2007. V. 52. P. 1175–1262.
- [3] *Link S., Burda C., Mohamed M.B., Nikoobakht B., El-Sayed M.A.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 1165–1170.
- [4] *Stepanov A.L., Khaibullin I.B.* // Rev. Adv. Mater. Sci. 2005. V. 9. P. 109–129.
- [5] *Степанов А.Л., Понюк В.К.* Журн. приклад. спектроск. 2001. Т. 68. С. 120–124.

- [6] Степанов А.Л., Хайбуллин И.Б., Таунсенд П., Холе Д., Бухараев А.А. Способ получения нелинейно-оптического материала. Патент РФ № 2156490. 2000.
- [7] Stepanov A.L. // Metall-Polymer nanocomposites / Eds L. Nikolais, G. Garotenuo. Danvers: John Wiley & Sons Publ., 2004.
- [8] Gonella F., Mattei G., Mazzoldi P., Cattaruzza E., Arnold G.W., Battaglin G., Calvelli P., Polloni R., Betroncello R., Haglund R.H., jr. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. P. 3101–3104.
- [9] Park S.Y., Isobe T., Senna M. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. P. 2688–2689.
- [10] Townsebd P.D., Olivares J. // Appl. Surf. Sci. 1997. V. 109/110. P. 275–282.
- [11] Grigoropolus C.P. // Laser Ablation and Desorption: Experimental Methods on Physical Science / Eds J.C. Miller, R.F. Haglund. San Diego: Academic Press, 1998.
- [12] Izumitani T.S. Optical glass. New York: American Institute of Physics, 1986.