

06;07

Модификация ионно-синтезированных наночастиц серебра в стекле мощными импульсами эксимерного лазера

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

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

Поступило в Редакцию 20 июня 2007 г.

Исследовано воздействие мощных импульсов наносекундной длительности KrF эксимерного лазерного излучения на композиционный слой из натриево-калиевого силикатного стекла, содержащего ионно-синтезированные наночастицы серебра, с целью модификации материала за счет изменения размеров металлических наночастиц. Обнаружено, что с увеличением числа импульсов лазерное облучение ведет к уменьшению размеров наночастиц серебра в имплантированном слое. Однако после почти полного разрушения частиц дальнейшее увеличение числа импульсов вызывает новый рост и укрупнение металлических частиц. Наблюдаемые эффекты обсуждаются с точки зрения нагрева поверхностного слоя стекла и серебряных частиц при воздействии лазерных импульсов в наносекундном интервале и связанного с этим повышения диффузионной подвижности атомов серебра.

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

Воздействие мощных импульсов лазера на диэлектрики, содержащие металлические наночастицы (МН), с целью получения фотонных материалов, характеризующихся новыми оптическими свойствами, является актуальной задачей последних лет. Интерес к данной проблеме обусловлен как развитием современной оптоэлектроники, базирующейся на наноструктурных материалах, так и необходимостью совершенствования фундаментальных представлений о влиянии мощных пучков света на свойства неоднородной композиционной среды [1]. В частности, данное исследование направлено на изучение возможности контролируемого управления геометрической формой, размерами, распределением по

размерам и фазовой структурой МН. Первыми наблюдениями взаимодействия мощного лазерного излучения со средами, содержащими агрегаты МН и приводящими к их модификации, по-видимому, следует считать работу 1988 г. [2]. К настоящему времени интерес к данной тематике резко возрос, а типы композиционных сред с МН заметно расширились. В качестве примера можно упомянуть эксперименты по импульсной лазерной обработке водных растворов с коллоидами серебра [3] и желатиновых слоев с агрегатами частиц серебра [4], синтезированными химическими методами, а также термически осажденных металл/полимерных наноструктур [5] и оптических волноводов на основе натриево-кальциевого силикатного стекла (НКСС) с металлическими кластерами, полученными техникой ионного обмена [6].

Особый интерес представляют исследования по лазерному отжигу фотонных сред на основе диэлектриков, содержащих МН, синтезированные ионной имплантацией (ИИ). Данное научное направление определяет актуальную тематику, интерес к которой неуклонно растет в последние годы, как это следует из обзоров [7,8]. В зависимости от ряда параметров, таких, например, как длина волны лазерного излучения, энергия и длительность импульса, материалы с ионно-синтезированными МН в диэлектриках могут быть модифицированы и их характеристики оптимизированы. Так, в частности, в работе [9] продемонстрирован технологический прием разложения МН в объеме стекла на ионы при лазерном отжиге с последующим восстановлением наночастиц, но с более узкой функцией их распределения по размерам при равновесном термическом нагреве. Несмотря на успехи, достигнутые на практике, имеется ряд вопросов в понимании механизмов модификации МН под воздействием мощных импульсов лазера. Поэтому задачей настоящего исследования являлось изучение возможности лазерного отжига с использованием эксимерного лазера для контролируемой модификации размеров ионно-синтезированных МН.

Синтез наночастиц серебра в НКСС был осуществлен имплантацией ионов Ag^+ с энергией 60 keV и дозой $4 \cdot 10^{16} \text{ ion/cm}^2$ при плотности тока в ионном пучке $10 \mu\text{A/cm}^2$, как подробно описано в работе [7]. Лазерная обработка имплантированного стекла проводилась импульсами KrF эксимерного лазера ($\lambda = 248 \text{ nm}$) с длительностью 25 ns, с частотой 1 Hz и с плотностью энергии в импульсе 0.25 J/cm^2 на длине волны поглощения НКСС (край поглощения расположен $\sim 300 \text{ nm}$). Количество импульсов варьировалось от 1 до 250. Оптические спектры

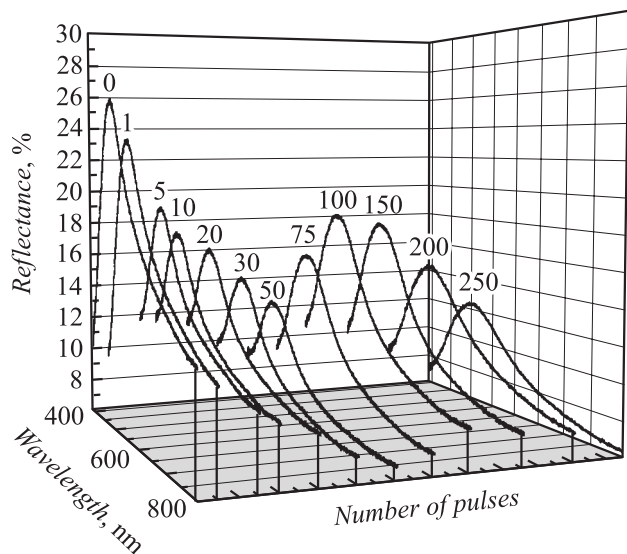


Рис. 1. Спектры оптического отражения НКСС, содержащего ионно-синтезированные наночастицы серебра, после воздействия различным числом импульсов лазерного излучения.

отражения измерялись на установке Monolight в интервале 400–800 nm. Экспериментальные спектры отражения сопоставлялись с расчетными спектрами экстинкции, полученными в рамках классической теории взаимодействия электромагнитной волны со сферической частицей (теорией Ми) по методике, описанной в работе [10]. Распределение атомов серебра по глубине в объеме стекла было определено методом обратного резерфордского рассеяния на электростатическом ускорителе Ван-де-Грааф [7].

Облучение неимплантированного НКСС максимальным количеством лазерных импульсов (ЛИ) не приводило к изменению его коэффициента отражения в выбранном спектральном диапазоне. Изменение спектров отражения НКСС с наночастицами серебра в зависимости от числа приложенных импульсов при лазерном воздействии представлено на рис. 1. В отличие от исходной матрицы стекла во всех приведенных спектрах присутствует широкая селективная полоса с максимумом в

области 480–510 nm, обусловленная наличием в образцах наночастиц серебра, и проявлением в них оптического эффекта поверхностного плазмонного резонанса (ППР) [11]. Как видно из рисунка, увеличение числа ЛИ от 1 до ~ 50 ведет к монотонному снижению интенсивности полосы отражения ППР. Снижение интенсивности полос поглощения и отражения ППР для стекол с ионно-синтезированными наночастицами серебра и меди при лазерном отжиге эксимерным лазером при близких значениях плотности энергии в импульсах ($0.2\text{--}0.3\text{ J/cm}^2$) наблюдалось и ранее [7,8,12,13]. При этом снижение интенсивности в спектрах ППР объяснялось полным или частичным разрушением МН вследствие их плавления или фрагментации после нагрева лазерным излучением.

Однако, как это видно из рис. 1, при увеличении числа ЛИ свыше 50 происходит возрастание оптического отражения от 12 до 17% при 100 импульсах. Отметим, что данное явление в экспериментальной практике лазерного отжига диэлектриков с МН наблюдается впервые, как это следует из обзора [8] и публикаций последних лет. Дальнейшее увеличение числа ЛИ свыше 100 вновь приводит к монотонному снижению интенсивности оптического отражения, и уже после 250 ЛИ интенсивность отражения сравнивается с интенсивностью спектра, полученного после 50 импульсов. С целью качественной оценки изменения размеров наночастиц серебра при приложении различного числа ЛИ воспользуемся представлениями теории Ми. Согласно данной теории, спектральный максимум полосы ППР смещается в длинноволновую область при увеличении размера МН. На рис. 2 отобраны некоторые характерные спектры из рис. 1 с тем, чтобы более детально проследить за изменением положения максимума отражения (размеров МН) при вариации числа ЛИ. Следует однако заметить, что экспериментальные спектры представляют собой суперпозицию полос ППР отражений от совокупности наночастиц серебра различных размеров в образцах. Поэтому альтернативная количественная оценка размеров МН по полуширинам спектральных полос ППР [4] в данных обстоятельствах неприменима.

Как следует из рис. 2, уменьшение интенсивности полосы отражения ППР в течение первых 50 ЛИ сопровождается смещением спектрального максимума в сторону коротких длин волн — от 490 nm для имплантированного образца до 475 nm для 50 импульсов. В соответствие с теорией Ми наблюдаемое смещение максимума в спектрах можно трактовать как уменьшение размеров наночастиц серебра, что согласу-

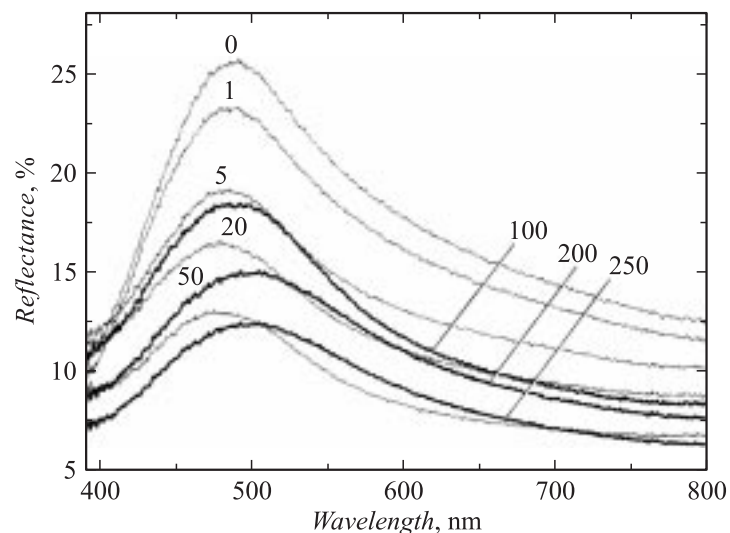


Рис. 2. Двухмерное изображение спектров оптического отражения лазером облученного НКСС, содержащего ионно-синтезированные наночастицы серебра. Спектры отобраны из рис. 1.

ется с результатами более ранних работ [7,8,12]. Однако последующее увеличение числа ЛИ приводит к обратному эффекту — наблюдается смещение максимума полосы ППР в длинноволновую область от 475 nm (50 импульсов) до 490 nm (100 импульсов) синхронно с возрастанием интенсивности отражения. Дальнейшее увеличение числа ЛИ свыше 100 ведет к повторному снижению интенсивности ППР полосы, но ее максимум продолжает смещаться в длинноволновую область спектра до 500 nm. Очевидно заключить о возрастании среднего размера МН с увеличением числа ЛИ в интервале от 50 до 250, но при этом сопровождающемся уменьшением доли серебра в имплантированном слое образца.

Спектры обратного резерфордского рассеяния исходного имплантированного стекла и стекла, подвергнутого лазерному облучению 50 и 200 ЛИ, приведены на рис. 3. Из рисунка видно, что лазерный отжиг приводит к изменению профиля распределения серебра в стекле, а

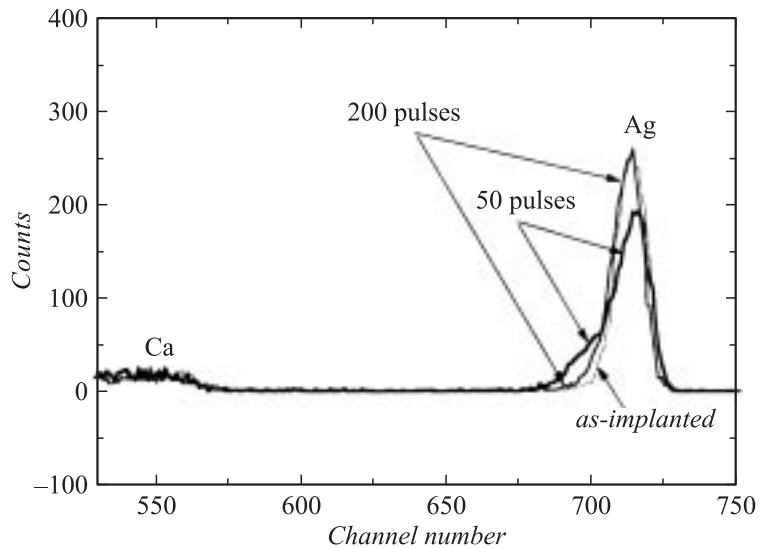


Рис. 3. Спектры обратного резерфордского рассеяния НКСС, содержащего ионно-синтезированные наночастицы серебра, до и после воздействия лазерного излучения различным числом импульсов.

именно наблюдается понижение концентрации серебра в максимуме распределения, сопровождающееся уширением профиля вследствие диффузии серебра в объем образца. Данные изменения происходят синфазно с увеличением числа ЛИ и регистрируются только при превышении 50 ЛИ. Для меньшего числа ЛИ профиль распределения примеси практически совпадает с профилем исходного имплантированного образца. Очевидно, что наблюдаемый отток атомов серебра из имплантированного слоя, насыщенного примесью после разрушения МН, происходит из-за повышенной диффузионной подвижности атомов серебра, обусловленной разогревом образца при аккумулировании большого числа импульсов. Понижение концентрации серебра в приповерхностном слое объясняет снижение интенсивности полос ППР отражения в образцах, подвергнутых лазерному отжигу большим числом импульсов. Несмотря на существующий отток атомов серебра из имплантированного слоя, оставшаяся доля серебра оказывается

достаточной для зарождения новых МН и укрупнения существующих (при > 50 ЛИ) в условиях разогрева стекла. Повышенная температура стекла, с одной стороны, способствует повышенной миграции атомов серебра к имеющимся МН, являющимся активными стоками примеси (диффузионный рост МН), а с другой стороны, повышение температуры матрицы может вызывать растворение наиболее мелких наночастиц серебра с образованием свободных атомов металла, которые обеспечивают рост более крупных МН (оствальдовское созревание). В обоих случаях более длительная обработка (> 50 ЛИ) композиционного материала с МН приводит к их укрупнению. Дальнейшее облучение (> 100 ЛИ) в условиях разогретого образца ведет к плавлению вновь образованных МН, и в первую очередь наиболее мелких частиц, при интенсивном оттоке атомов серебра из имплантированного слоя, что приводит к сохранению лишь наиболее крупных наночастиц серебра при 250 ЛИ. Более продолжительный лазерный отжиг (~ 300 ЛИ) вызывает разрушение всех оставшихся в стекле МН, и наблюдается просветление образца.

Таким образом, в настоящем исследовании экспериментально продемонстрирована принципиальная возможность использования на практике облучения мощными импульсами эксимерного лазера диэлектрических материалов, содержащих в своем объеме МН, для эффективного манипулирования (уменьшения или увеличения) и контроля размеров МН при помощи вариации числа приложенных наносекундных импульсов.

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

Список литературы

- [1] *Baierle D.* Laser processing and chemistry. Berlin: Springer, 1996.
- [2] *Карпов С.В., Попов А.К., Раутиан С.Г., Сафонов В.П., Слабко В.В., Шалаев В.М., Штокман М.И.* // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. № 10. С. 528–531.
- [3] *Takami A., Yamada H., Nakano K., Koda S.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1996. V. 35. P. L781–L783.
- [4] *Карпов С.В., Слабко В.В.* Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2003.

- [5] *Martin J., Kiesow A., Heilmann A., Wannemacher R.* // Appl. Opt. 2001. V. 40. P. 5726–5730.
- [6] *Osborne, Jr. D.H., Haglund, Jr. R.H., Gonnella F., Garrido F.* // Appl. Phys. B. 1998. V. 66. P. 517–521.
- [7] *Stepanov A.L., Hole D.E.* // Resent Research Development in Applied Physics V. 5 / Ed. A. Pandalai. Kuala: Transworld Research Network, 2002. P. 1–26.
- [8] *Степанов А.Л.* // ЖТФ. 2005. Т. 75. № 3. С. 1–14.
- [9] *Степанов А.Л., Хайбуллин И.Б., Таунсенд П., Холл Д., Бухараев А.А.* Способ получения нелинейно-оптического материала. Патент РФ № 2156490. 2000.
- [10] *Stepanov A.L.* // Metall-Polymer nanocomposites / Ed. by L. Nikolais and G. Carotenuto. Danvers: John Wiley & Sons Publ., 2004.
- [11] *Townsend P.D., Chandler P.J., Zhang L.* Optical effects of ion implantation. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
- [12] *Crespo-Sosa A., Schaaf P., Reyes-Esqueda J.A., Seman-Harutinian J.A., Oliver A.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. P. 1890–1895.
- [13] *Masuo K., Plaksin O.A., Fudamoto Y., Okubo N., Takeda Y., Kishimoto N.* // Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B. 2006. V. 247. P. 268–270.