

07;12

Применение ионной имплантации для синтеза наночастиц меди в оксиде цинка с целью создания новых нелинейно-оптических материалов

© А.Л. Степанов, Р.И. Хайбуллин, Н. Кан, Р.А. Ганеев,
А.И. Ряснянский, К. Бухал, С. Уюсал

Институт экспериментальной физики и институт наномасштабных исследований им. Эрвина Шреденгера, Карл-Франценз-Университет, А–8010 Грац, Австрия

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского РАН

Институт технологии Гебзе, 41400 Гебзе–Коджаели, Турция

Отделение физики, факультет искусства и науки, Университет Селаи Байар, 45040 Маниса, Турция

НПО Академприбор, АН Узбекистана, Ташкент 700125

Институт физики твердого тела, Токийский университет,

5–1–5 Кашиваноха, Кашива, Чiba 277–8581, Япония

Самаркандский государственный университет им. А. Навои, Узбекистан

Институт покрытий и поверхностей раздела, Научный центр Юлиха, 52425 Юлих, Германия

E-mail: anstep@kfti.knc.ru, andrey.stepanov@uni-graz.at

Поступило в Редакцию 24 марта 2004 г.

Монокристаллические подложки широкозонного полупроводника ZnO были имплантированы ионами Cu^+ с энергией 160 keV при двух различных значениях дозы облучения $1.0 \cdot 10^{16}$ и $1.0 \cdot 10^{17}$ ион/см². Свойства синтезированных композиционных слоев исследовались измерением линейного оптического поглощения, а также регистрацией нелинейно-оптических характеристик методом Z-сканирования на длине волны лазера 532 nm. Появление в спектрах поглощения образца, облученного более высокой дозой, характерной полосы оптического плазменного резонанса указывает на формирование в приповерхностной области ZnO наночастиц меди. Новый нелинейно-оптический материал на основе ZnO с наночастицами меди проявляет эффект самодефокусировки и характеризуется высоким значением нелинейного коэффициента поглощения $\beta = 2.07 \cdot 10^{-3}$ см/W.

В настоящее время поиск и создание новых композиционных материалов на основе широкозонных полупроводников и диэлектриков,

содержащих металлические наночастицы (МН), являются актуальной задачей с точки зрения их использования в области оптоэлектроники и нелинейной оптики. Коллективное возбуждение электронов проводимости в МН под действием электромагнитной волны света, так называемый поверхностный плазменный резонанс (ППР), приводит к появлению селективного оптического поглощения, а также стимулирует в том же спектральном диапазоне нелинейно-оптические эффекты [1,2]. Известно [3], что материалы с высокой концентрацией МН, синтезируемые, например, ионной имплантацией (ИИ), проявляют нелинейно-оптические свойства особенно эффективно. Поэтому данные композиционные материалы могут быть успешно использованы для интегрированных оптоэлектронных устройств, например в волноводном проводнике в качестве нелинейно-оптического переключателя, обеспечивающего преобразование сигнала при коротких (порядка пико- или фемтосекундных) временах лазерного воздействия [3].

Ранее на практике для различных целей был успешно реализован синтез МН в матрице широкозонного полупроводника ZnO, характеризующего шириной запрещенной зоны 3.8 eV (326.3 nm). Первым такого рода исследованием следует признать работу по синтезу наночастицы золота [4]. В таблице представлен обзор имеющихся к настоящему времени публикаций [4–12] с перечнем типа формируемых МН и способов их получения в матрице ZnO, в том числе и с привлечением метода ИИ [5,8]. Однако описанные в работе [5] эксперименты по ионному синтезу наночастиц кобальта требуют для образования МН проведения дополнительных постимплантационных термических обработок, что заметно усложняет технологический процесс получения композиционного материала. В работе [8] наночастицы меди были сформированы непосредственно при низкоэнергетичной ИИ, но полученные МН были столь малы, что авторы проводили термический отжиг образцов с целью их укрупнения. Стоит отметить, что имеется большое количество публикаций по имплантации ионов различных металлов в ZnO, но при столь низких дозах, что образование МН не происходит даже после высокотемпературных обработок. Поэтому подобные работы по ионному легированию ZnO в таблицу не включены.

С точки зрения эффективности проявления нелинейно-оптических свойств наиболее предпочтительными являются металлы с высоким содержанием свободных электронов проводимости, в частности, медь [3]. В настоящей работе поставлена задача по экспериментальной проверке принципиальной возможности формирования нового нелинейно-

Типы металлических наночастиц, условия их синтеза и диагностики
в матрице ZnO

Типы металлических наночастиц	Способ синтеза композитных материалов	Метод определения наночастиц	Размеры частиц, nm	Авторы
Co	Ионная имплантация и термический отжиг	X-ray, SQUID	3.5	Norton et al. 2003 [5]
Cu	Высокочастотное распыление и термический отжиг	OS, X-ray, TEM	2–17	Vazquez–Cuchillo et al. 2001 [6] Pal et al. 2004 [7]
Cu	Ионная имплантация и термический отжиг	OS	–	Kono et al. 2003 [8]
Ru	Химическое осаждение из раствора	OS, X-ray, SEM	2	Bozlee et al. 2000 [9]
Pt	Высокочастотное распыление и термический отжиг	OS, X-ray, TEM	1–15	Pal et al. 2004 [7]
Au	Электроосаждение из раствора	OS, TEM	5–50	Yoshino et al. 1996 [4]
Au	Химическое осаждение из раствора	OS, X-ray, SEM	5–40	Bozlee et al. 2000 [9]
Au	Магнетронное распыление	OS, X-ray, TEM	20–70	Liao et al. 2003 [10]
Au	Осаждение при лазерной абляции	OS, X-ray, SEM	2–6	Tiwari et al. 2003 [11]
Au	Золь-гель метод и термический отжиг	OS, X-ray, SEM	50–100	Wang et al. 2003 [12]
Au	Высокочастотное распыление и термический отжиг	OS, X-ray, TEM	1–27	Pal et al. 2004 [7]

Примечание: Указаны методы определения наночастиц: оптическая спектроскопия (OS), рентгеновский анализ (X-ray), сканирующая электронная микроскопия (SEM), просвечивающая электронная микроскопия (TEM), измерения проводимости (RM), сверхпроводящий квантовый магнетометр (SQUID). Типы металлов частиц приведены в последовательности химической таблицы элементов.

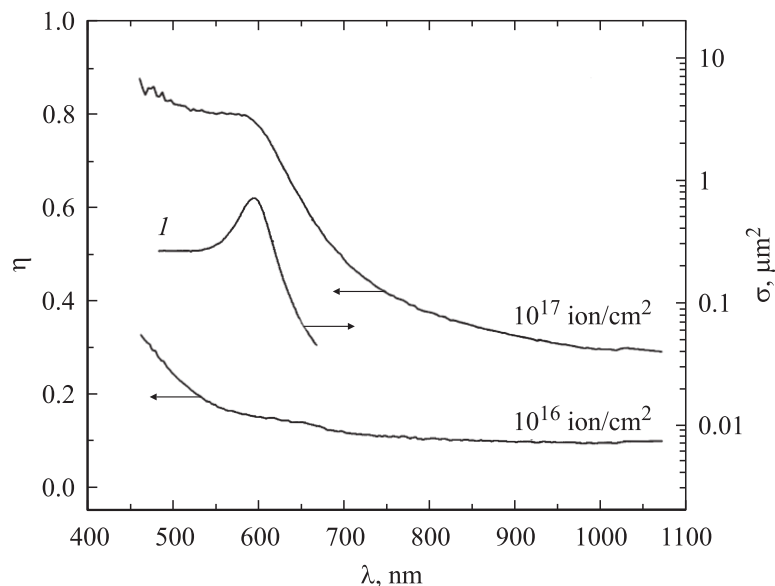


Рис. 1. Экспериментальные спектры оптической плотности (η) образцов ZnO, имплантированных ионами меди. Для сравнения представлен модельный спектр сечения экстинкции (σ) для сферической частицы меди в матрице ZnO, рассчитанный по теории Ми (I).

оптического материала посредством синтеза наночастиц меди методом ИИ в подложке ZnO без каких-либо последующих постимплантационных обработок. Как следует из приведенных публикаций, исследование нелинейно-оптических свойств МН в ZnO ранее не проводилось.

Для получения композиционного материала в качестве матрицы была использована кристаллическая подложка ZnO, характеризующаяся оптической прозрачностью в широком спектральном диапазоне $\sim 500\text{--}1100$ nm. Имплантация проводилась ионами Cu^+ с энергией 160 keV дозами $1.0 \cdot 10^{16}$ и $1.0 \cdot 10^{17}$ ion/cm² при высокой плотности тока в ионном пучке $\sim 20\text{--}50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ при комнатной температуре в контролируемом вакууме 10^{-6} Торр на импланторе EATON-3204 (Юлих, Германия). Спектры оптической плотности были измерены на двухлучевом спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 19. Моделирование оптиче-

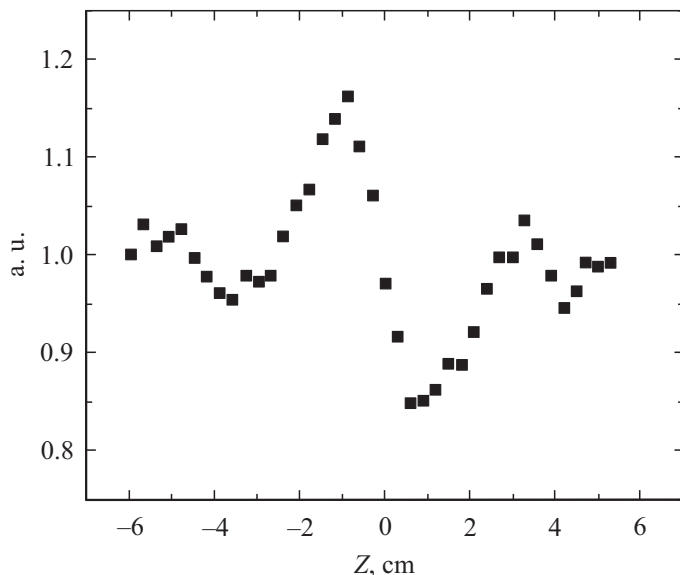


Рис. 2. Зависимость нормализованного пропускания от положения образца по z -шкале, измеренного по схеме с ограничивающей диафрагмой, для образцов ZnO, имплантированного ионами меди с дозой $1.0 \cdot 10^{17}$ ion/cm².

ских спектров экстинкции выполнялось в рамках классической теории взаимодействия электромагнитной волны со сферической частицей (теории Ми) по методике, описанной в работе [13]. Нелинейно-оптические характеристики образцов были измерены на установке Z -сканирования, подробно описанной в [14]. В экспериментах использовалась вторая гармоника излучения Nd:YAG-лазера со следующими параметрами: длина волны 532 nm, длительность импульса 55 ps, энергия импульса 0.2 mJ. Для предотвращения влияния на измеряемые нелинейно-оптические характеристики тепловых эффектов, возникающих из-за воздействия множества импульсов, частота их следования не превышала 2 Hz. Интенсивность лазера варьировалась в пределах 10^8 – $5 \cdot 10^8$ W/cm², что не вызывало оптического пробоя образца.

Экспериментальные оптические спектры поглощения образцов, формируемых путем имплантации ионов Cu⁺ в ZnO при различных значениях ионной дозы, представлены на рис. 1. Спектр образца,

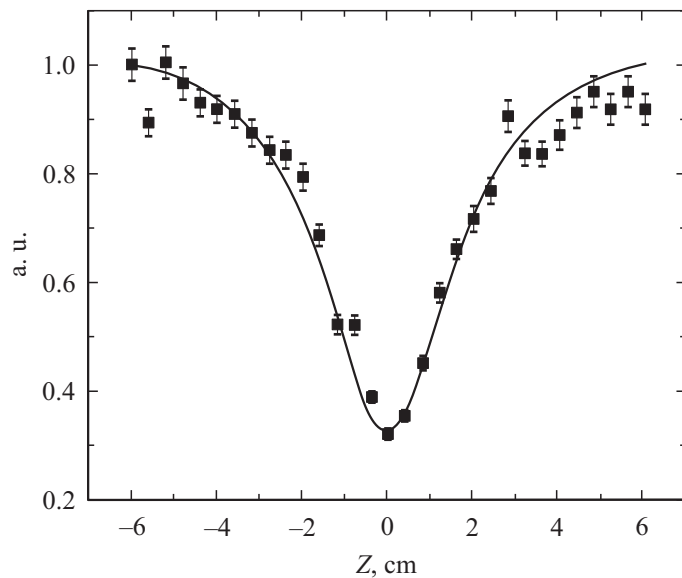


Рис. 3. Зависимость нормализованного пропускания от положения образца по z -шкале, измеренного по схеме без диафрагмы, для образца ZnO, имплантированного ионами меди с дозой $1.0 \cdot 10^{17}$ ion/cm². Сплошная линия — расчет.

соответствующий меньшей ионной дозе 10^{16} ion/cm², практически не отличается от спектра необлученного ZnO за исключением несколько повышенной интенсивности поглощения в коротковолновой (< 450 nm) области спектра вследствие радиационных повреждений кристалла. Поэтому можно полагать, что образования достаточно крупных частиц меди (> 2 nm), способных проявлять ППР поглощение, при данной дозе ИИ не происходит. С другой стороны, широкая селективная полоса с максимумом ~ 600 nm, регистрируемая в спектре образца, имплантированного с высокой дозой, непосредственно указывает на формирование в матрице ZnO наночастиц меди, и ее появление обусловлено явлением ППР в МН [1]. Приведенный на том же рисунке модельный спектр сечения экстинкции отдельной сферической частицы меди размером 10 nm, заключенной в среду ZnO, характеризуется положением максимума при той же длине волны. Расчет подтверждает факт образования частиц меди в матрице ZnO. Различие в форме

полосы расчетного и экспериментального спектров обусловлено, по-видимому, распределением синтезированных МН по размерам, обычно возникающим при ионном синтезе частиц в диэлектрике [2].

Способствующими причинами образования более крупных наночастиц меди в ZnO в настоящем эксперименте в отличие от работы [8], очевидно, является использование высоких значений плотностей токов в ионном пучке. Поверхностная плотность энергии, выделяемая в процессе торможения ионов меди в матрице ZnO, в наших экспериментах составляла $\sim 8 \text{ W/cm}^2$, что более чем в 50 раз превышала данную величину в работе [8]. Столь высокая мощность ионного пучка способствует локальному разогреву облучаемого слоя ZnO, повышению диффузионной подвижности меди и, как следствие, эффективному зарождению и росту МН.

Для исследования нелинейно-оптических характеристик был выбран только образец ZnO, имплантированный с высокой дозой ($1.0 \cdot 10^{17} \text{ ион/cm}^2$), т.е. содержащего МН. Результаты измерений зависимости нормализованного пропускания $T(z)$ по z -шкале в схемах с ограничивающей диафрагмой и без нее приведены соответственно на рис. 2 и 3. По закономерности изменения кривой $T(z)$ на рис. 2 можно заключить, что в образце проявляются нелинейные эффекты самодефокусировки лазерного излучения, и нелинейный показатель преломления характеризуется отрицательным знаком. Форма данной кривой представляется сложной, возможно, определяемой суперпозицией эффектов нелинейной рефракции как непосредственно от МН, так и от самой матрицы ZnO, стимулируемой присутствием МН.

Характер зависимости $T(z)$, наблюдаемый на рис. 3, указывает на яркое проявление в образце нелинейного оптического поглощения. Для определения величины нелинейного поглощения β был использован подход, подробно описанный в [14], а моделирование кривой $T(z)$ было выполнено по методике работы [15]. Полученное значение $\beta = 2.07 \cdot 10^{-3} \text{ cm/W}$ заметно превышает нелинейное поглощение в самой матрице ZnO, равное $5 \cdot 10^{-9} \text{ cm/W}$ на той же длине волны [16]. Можно заключить, что столь высокие значения β в композиционном материале обусловлены непосредственно наличием частиц меди. Отметим, что полученная величина β на два порядка превышает значение β в диэлектрической матрице SiO₂ с наночастицами меди, синтезированными ИИ [17].

В работе экспериментально продемонстрирована принципиальная возможность синтеза крупных (порядка 10 нм) наночастиц меди в при-

поверхностном объеме ZnO методом ИИ без последующих термических обработок. Был получен новый нелинейно-оптический композиционный материал Cu:ZnO, проявляющий эффект самодефокусировки и характеризующийся высоким значением величины нелинейного коэффициента поглощения. Последнее обстоятельство предполагает перспективы использования данного материала на практике в качестве активного оптического ограничителя света в видимом диапазоне.

Данная работа была поддержана российскими программами „Ведущие научные школы РФ“, № НШ 1904.2003.2 и ОФН „Новые материалы и структуры“, турецким грантом ТЮБИТАК № ТВАГ-2324–103Т048 и грантом Центра по науке и технологии Узбекистана № 2.1.22.

А.Л. Степанов выражает благодарность Австрийскому научному фонду по программе им. Лизы Майтнер и Немецкому научному фонду им. Александра Гумбольдта. Р.И. Хайбуллин благодарит турецкий фонд ТЮБИТАК за поддержку исследования стипендией TÜBİTAK–NATO PC B.

Список литературы

- [1] *Kreibig U., Vollmer M.* Optical properties of metal clusters. Berlin: Springer-Verlag, 1995.
- [2] *Stepanov A.L., Hole D.E.* Formation of metal nanoparticles in dielectrics by low energy ion implantation in: Resent Research Development in Applied Physics. V. 5 / Ed. A. Pandalai. Kuala: Transworld Research Network, 2002. P. 1–26.
- [3] *Haglund Jr., R.F., Yang L., Magruder III R.H., Wittig J.E., Zuhr R.A., Yang L., Dorsinville R., Alfano R.R.* // Nucl. Instr. Meth. B. 1994. V. 91. P. 493–504.
- [4] *Yoshino T., Takanezawa S., Ohmori T., Masuda H.* // Jap. J. Appl. Phys. 1996. V. 35. P. L1512–L1514.
- [5] *Norton D.P., Overberg M.E., Pearton S.J., Pruessner K., Budai J.D., Boatner L.A., Chisholm M.F., Lee J.S., Khim Z.G., Park Y.D., Wilson R.G.* // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. P. 5488–5490.
- [6] *Vazquez–Cuchillo O., Bautista–Hernandez A., Pal U., Meza–Montes L.* // Moder. Phys. Lett. B. 2001. V. 15. P. 625–629.
- [7] *Pal U., Garcia–Serrano J., Casarrubias–Segura G., Koshizaki N., Sasaki T., Terahuchi S.* // Solar Energy Mater. & Solar Cells. 2004. V. 81. P. 339–348.
- [8] *Kono K., Arora S.K., Kishimoto N.* // Nucl. Instr. Meth. B. 2003. V. 206. P. 291–294.
- [9] *Bozlee B.J., Exarhos G.J.* // Thin Solid Films. 2000. V. 377–378. P. 1–7.

- [10] *Liao H., Wen W., Wong G.K.L., Yang G.* // Opt. Lett. 2003. V. 28. P. 1790–1792.
- [11] *Tiwari A., Chugh A., Jin C., Narayan J.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2003. V. 3. P. 368–371.
- [12] *Wang X.-H., Shi J., Dai S., Yang Y.* // Thin Solid Films. 2003. V. 429. P. 102–107.
- [13] *Степанов А.Л.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. В. 2. С. 1–12.
- [14] *Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I., Stepanov A.L., Usmanov T.* // Phys. Stat. Sol. B. 2004. V. 4. P. 935–944.
- [15] *Kwak Ch.H., Lee Y.L., Kim S.G.* // J. Opt. A. Soc. B. 1999. V. 16. P. 600–604.
- [16] *Van Stryland E.W., Woodal M.A., Vanherzeele H., Soileau M.J.* // Opt. Lett. 1985. V. 10. P. 490–492.
- [17] *Haglund Jr., R.F., Yang L., Magruder III R.H., Witting J.E., Becker K., Zuhr R.A.* // Opt. Lett. 1993. V. 18. P. 373–375.