

Рентгеновская эмиссионная и фотолюминесцентная спектроскопия наноструктурированного диоксида кремния с имплантированными ионами меди

© Д.А. Зацепин, В.С. Кортон*, Э.З. Курмаев, Н.В. Гаврилов**, R. Wilks***, A. Moewes***

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

* Уральский государственный технический университет (УПИ),
620002 Екатеринбург, Россия

** Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук,
620016 Екатеринбург, Россия

*** Department of Physics and Engineering Physics, University of Saskatchewan,
Saskatoon, SK, S7N 5E2, Canada

E-mail: d_zatsepin@ifmlrs.uran.ru

(Поступила в Редакцию 3 апреля 2008 г.)

Методами рентгеновской эмиссионной ($\text{CuL}_{2,3}$ -переход $3d4s \rightarrow 2p_{1/2,3/2}$) и фотолюминесцентной спектроскопии исследованы образцы кварцевого стекла и компактированные нанопорошки SiO_2 после имплантации Cu^+ -ионов в импульсном режиме (энергия 30 keV, ток в импульсе до 0.5 А, длительность импульса 400 μs , дозы облучения 10^{15} , 10^{16} и $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$).

Установлено, что ионное облучение приводит к формированию в структуре стеклообразных и компактированных образцов SiO_2 металлических и оксидных наноразмерных фаз. Анализ рентгеновских CuL -эмиссионных спектров показал, что наночастицы меди термодинамически метастабильны и химически активны, поскольку в результате ионно-лучевого синтеза сравнительно легко переходят в оксидную форму. Указанная ситуация имеет место в результате радиационно-стимулированного разрыва регулярных связей Si-O-Si в аморфном SiO_2 и формирования дефектных связей Si-Si с последующим захватом атомов кислорода атомами меди. Повышенная степень окисления ионов меди в нанокompактах SiO_2 может быть снижена посредством соимплантации и термического отжига.

Данные оптической спектроскопии указывают на существование в стеклах и нанокompактах SiO_2 металлических нанокластеров Cu_n^0 , которые при пониженных температурах проявляют размерно-ограниченную фотолюминесценцию с характерным ступенчатым спектром возбуждения.

Работа выполнена по плану РАН (проект 01.2.006 13395) при поддержке Федерального агентства по образованию (грант № 2948) и РФФИ (гранты № 08-02-01072, 08-0200148), а также Совета по грантам Президента РФ для ведущих научных школ (грант НШ-1929.2008.2). Авторы благодарят за поддержку Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and Canada Research Chair Program.

PACS: 71.20.Nr, 71.20.-b

1. Введение

Ионно-лучевое воздействие обеспечивает существенную перестройку атомной и электронной структуры объемных и низкоразмерных материалов, что позволяет считать данный метод сравнительно простым и весьма эффективным для целенаправленного управления требуемыми физико-химическими свойствами в рамках различных прикладных задач [1]. В частности, диспергирование наночастиц переходных металлов (например, Fe, Ni, Co) в диэлектрические матрицы на основе аморфного SiO_2 приводит к значительной трансформации его люминесцентных, магнитооптических и других характеристик [2] и открывает новые перспективы использования в технологиях современной микро- и нанoeлектроники этой известной оксидной системы.

Вместе с тем основным побочным эффектом процессов радиационного воздействия на материал является формирование так называемого кластера дефектов, кото-

рый в зависимости от энергетических режимов имплантации и типа инжектируемых частиц может приводить к образованию центров окраски, вакансионных нарушений структуры за счет каскада первично смещенных атомов, выделению агрегатов комплексов примесных ионов в отдельную фазу, изменению реакционной способности инжектированных частиц [3–5] и т.п. Поэтому изучение закономерностей формирования, стабилизации и распределения металлических нанокластеров в аморфных диэлектрических матрицах типа SiO_2 является актуальной задачей физики твердого тела.

В настоящей работе представлены результаты исследования рентгеновских эмиссионных и фотолюминесцентных спектров стекол SiO_2 после имплантации в них ионов меди в импульсном режиме. Основная цель состояла в определении принципиальной возможности ионно-лучевого синтеза металлических наночастиц в диэлектрических оксидных матрицах, а также в оценке типа возможных агрегаций имплантированных частиц.

2. Методика приготовления образцов и описание эксперимента

Для имплантации ионами Cu^+ использовались кварцевые стекла (толщина 1 mm) и компактированные методом магнитно-импульсного прессования [6] нанопорошки SiO_2 (Аэросил-380). Флюенсы ионного облучения имели значения 10^{15} , 10^{16} и $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Стеклообразные образцы представляли собой плоскопараллельные пластины размером $1 \times 1 \text{ cm}$ с поверхностями оптического качества, обработанными по методу глубокого шлифования-полирования.

Ионная имплантация осуществлялась в импульсном режиме с помощью ионного источника, разработанного в Институте электрофизики УрО РАН (Екатеринбург), обеспечивающего энергию ионов $E = 30 \text{ keV}$, время импульса $400 \mu\text{s}$, плотность тока пучка $2\text{--}7 \text{ mA/cm}^2$ [7]. В процессе облучения температура поверхности не превышала 400 K .

Рентгеновские эмиссионные $\text{CuL}_{2,3}$ -спектры (электронный переход $3d4s \rightarrow 2p_{1/2,3/2}$) исследованных образцов измерены на Advanced Light Source Beamline 8.0 (третье поколение) в Берклиевской Национальной лаборатории (США) [8]. Источник возбуждения представлял собой сферический решеточный монохроматор с рабочим диапазоном энергий фотонов $70\text{--}1200 \text{ eV}$ и энергетическим разрешением 0.3 eV . Регистрация спектров рентгеновской эмиссии производилась на спектрометре по Роуланду с многоканальным детектором и дифракционными решетками разного радиуса кривизны ($R = 5$ и 10 m), но с одинаковым числом штрихов на миллиметр — 1500 lines/mm . Энергетическое разрешение для $\text{CuL}_{2,3}$ составило 0.9 eV .

Для изучения люминесцирующих дефектов исследуемых образцов проводились измерения спектров излучения в спектральной области $1.5\text{--}5 \text{ eV}$ и спектров возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) в области $3.5\text{--}6 \text{ eV}$. Спектры люминесценции регистрировались с помощью ФЭУ-71 и двойного монохроматора ДМР-4. Возбуждение люминесценции осуществлялось в стационарном режиме с использованием излучения дейтериевой лампы ДДС-400 через монохроматор ДМР-4.

3. Результаты и обсуждение

Распределение концентрации внедренных ионов по глубине и типу формируемых ими образований внутри объема имплантированного материала (кластеризация ионов примеси, формирование новой фазы с участием атомов материала-мишени и т.п.) есть результат сложных процессов, связанных с влиянием кристаллической структуры и ее нарушений на характер движения, торможения и накопления примесных ионов. Ситуация существенно осложняется в случае особо малых концентраций примеси внедрения. В таком случае традиционные методы контроля (например, рентгеновский дифракционный фазовый анализ) оказываются крайне

малоэффективными. Применение метода рентгеновской спектроскопии с использованием мощных источников синхротронного возбуждения для определения локальных конфигураций химической связи внедрения частиц позволяет успешно решать задачи подобного рода [5].

Известно, что рентгеновский эмиссионный (РЭС) $\text{CuL}_{2,3}$ -спектр возникает благодаря переходу электронов с $4s$ - и $3d$ -уровней на вакансии $2p$ -уровня и отображает (вследствие дипольных правил отбора) парциальные плотности электронных $4s$ - и $3d$ -состояний, локализованных на атомах меди.

На рис. 1, *a, b* показаны для сравнения РЭС $\text{CuL}_{2,3}$ стекол $\text{SiO}_2:\text{Cu}$, нанокомпактов $\text{SiO}_2:\text{Cu}$ и $\text{SiO}_2:\text{Cu, Ti}$ и спектры эталонов — металлической меди и монооксида CuO . Как видно из рисунка, отношение интенсивностей эмиссионных полос L_2/L_3 чистого металла крайне мало и существенно отличается от значения 0.5, ожидаемого для среднестатистического заполнения внутренних уровней с $j = 3/2$ и $1/2$ вследствие безызлучательного перехода Костера–Кронига типа $L_2L_3M_{4,5}$ [9]. Как было показано в работе [10], величина относительной интенсивности L_2/L_3 увеличивается при переходе от чистых $3d$ -металлов к их оксидам, поскольку вероятность безызлучательного перехода $L_2L_3M_{4,5}$ в $3d$ -оксидах меньше, чем в металлах. Одной из возможных причин этого

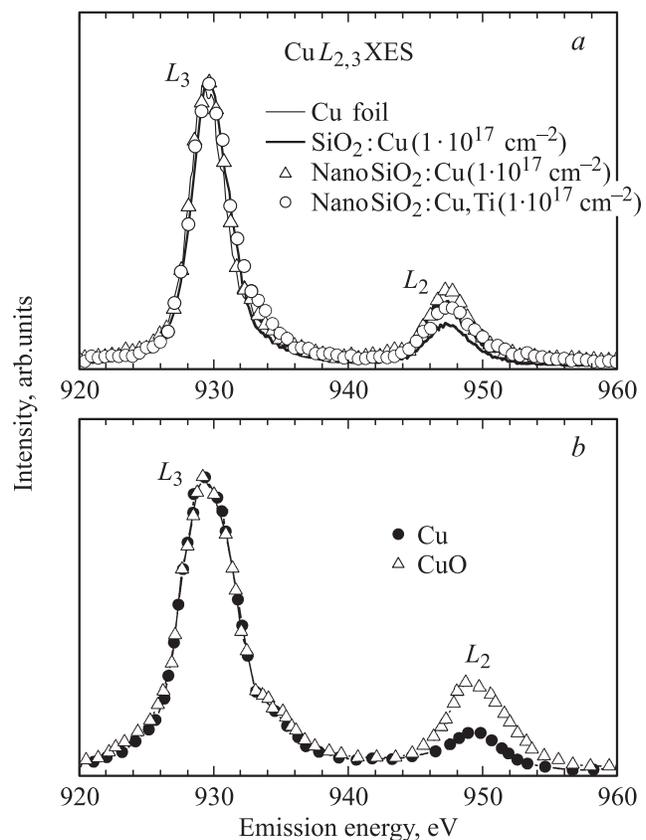


Рис. 1. Сравнение рентгеновских эмиссионных $\text{CuL}_{2,3}$ -спектров в стеклообразном и нанокомпактированном SiO_2 после имплантации ионов Cu^+ и Ti^+ со спектрами эталонов — металлической Cu и CuO .

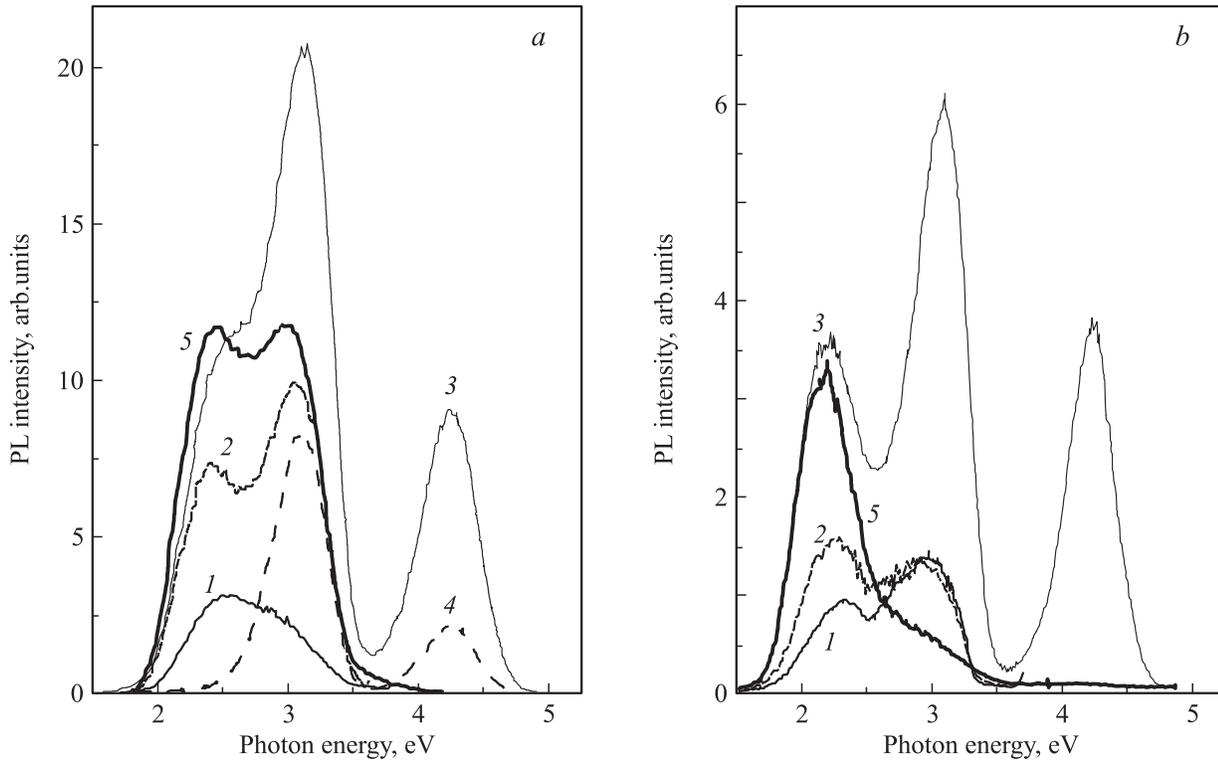


Рис. 2. Спектры ФЛ кварцевого стекла после имплантации ионов Cu^+ ($\Phi = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$), измеренные при $T = 80 \text{ K}$ и различных энергиях возбуждения. *a* — без отжига, *b* — после отжига при 1000°C , 1 h. $h\nu_{\text{ex}}$, eV: 1 — 4.04, 2 — 4.54, 3 — 5.1, 4 — 5.1 (неимплантированный образец), 5 — 5.88, 6 — 5.60.

(например, для $3d$ -оксидов с диэлектрическими свойствами) может быть наличие в энергетическом спектре электронных состояний запрещенной зоны. Из рис. 1 следует, что отношение интенсивностей L_2/L_3 в нанокompактах $\text{SiO}_2:\text{Cu}$ больше, чем в металлической меди, и близко к таковому в CuO . Следовательно, принимая во внимание изложенное выше, можно заключить, что атомы Cu в $\text{SiO}_2:\text{Cu}$ находятся в состоянии Cu^{2+} . Отношение интенсивностей L_2/L_3 для стеклообразного образца $\text{SiO}_2:\text{Cu}$ характеризуется значением, промежуточным между соответствующими значениями для CuO и чистой меди. Иными словами, эффект окисления ионов меди в стеклообразном состоянии матрицы SiO_2 проявляется в значительно меньшей степени, чем в случае нанокompакта. Из рис. 1 также видно, что дополнительное введение ионов Ti^+ в нанокompактированный SiO_2 заметно снижает указанный эффект окисления меди: отношение интенсивностей L_2/L_3 уменьшается и приближается к таковому для стеклообразной матрицы $\text{SiO}_2:\text{Cu}$.

Представляется, что причиной окисления наночастиц меди является их высокая химическая активность. Поскольку в результате имплантации происходит нарушение химических связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, вполне возможен захват атомов кислорода атомами меди и последующее образование монооксида CuO в виде малых кластеров. Аналогичная ситуация имеет место в системах $\text{SiO}_2:\text{Fe}$ [5]

и $\text{SiO}_2:\text{Co}$ [11]. Таким образом, с высокой степенью уверенности можно утверждать, что общей особенностью процесса имплантации металлических частиц $3d$ -металлов в аморфную кислородсодержащую матрицу является их окисление до наиболее естественной формы оксида. При этом если потребуется сохранение их полностью металлических свойств, то необходимо произвести пассивацию этих частиц с целью ограничения их химической активности. Следует заметить, что в нанокompактированном SiO_2 указанный процесс протекает более эффективно, чем в стеклообразном, поскольку в пористой структуре нанокompактов дополнительно облегчен доступ кислорода из газовой фазы. Последующая соимплантация в легированные медью нанокompакты ионов Ti^+ позволяет частично скомпенсировать данный эффект. Ионы титана с энергией 30 keV , проникая на глубину слоя с ионами меди, обеспечивают восстановление части окисленных атомов Cu за счет большего химического сродства атомов Ti к кислороду. Вполне возможно, что этот процесс существенно облегчен вследствие его локализации в пределах отдельной наночастицы SiO_2 (средний размер частиц компактированного нанопорошка Аэросил-380 составляет величину порядка 7 nm).

Измерения фотолюминесцентных спектров позволили получить дополнительную информацию о дефектной структуре ионно-имплантированных матриц SiO_2 .

При возбуждении фотонами с энергией в области ~ 5 eV в спектрах ФЛ при комнатной температуре обнаруживаются две полосы свечения с максимумами при 3.1 и 4.3 eV, соответствующие триплет-синглетным и синглет-синглетным излучательным переходам в диамагнитных ODC-центрах. Такие центры представляют собой кислородно-дефицитные дефекты, интерпретируемые как нерегулярные связи $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$ в нейтральных кислородных вакансиях матрицы SiO_2 [12]. При температуре 80 K в спектрах ФЛ проявляется дополнительная полоса 2.3 eV (рис. 2, *a*). Спектр возбуждения люминесценции при 4.3 eV имеет вид, типичный для кислородно-дефицитных ODC-центров. Спектры возбуждения полос люминесценции 2.3 и 3.1 eV характеризуются более сложным поведением. При комнатных температурах люминесценция 3.1 eV (так же как и 4.3 eV) характеризуется одной полосой возбуждения в области 5.15 eV (рис. 3, *a*). При понижении температуры до 80 K в спектре возбуждения ФЛ данной полосы возникают также слабые максимумы в низкоэнергетической области (рис. 3, *b*). Вместе с этим спектры возбуждения полосы 2.3 eV приобретают характерную ступенчатую форму с шагом 0.5–0.6 eV (рис. 3, *c*).

При последовательном варьировании энергии в пределах такого ступенчатого спектра возбуждения спектры ФЛ содержат только две компоненты при 2.3 и 3.1 eV (рис. 2, *a*), интенсивности которых изменяются в зависимости от энергии возбуждения. Исключением является спектр ФЛ при возбуждении фотонами 5.16 eV, когда проявляются полосы свечения 4.3 и 3.1 eV, обусловленные возбуждением ODC.

После отжига при 100°C интенсивность полос люминесценции, измеряемых при различных энергиях возбуждения, уменьшается примерно в 2–3 раза, а положение максимумов смещается на 0.1–0.15 eV в сторону низких энергий (рис. 2, *b*). Спектры возбуждения люминесценции при 2.15 eV и температуре жидкого азота (так же как и до отжига) имеют ступенчатую структуру с полосами 3.4, 3.9, 4.5, 5.2 и 5.8 eV с шагом ~ 0.6 –0.7 eV. При этом максимумы ступенек в спектре возбуждения ФЛ после отжига смещаются в область низких энергий на 0.05–0.1 eV. С увеличением энергии возбуждения интенсивность полосы 2.15 eV возрастает значительно больше интенсивности полосы 3 eV (рис. 2, *b*). Так же как и до отжига, исключение составляет спектр ФЛ с энергией возбуждения 5.16 eV, соответствующий дефектам типа ODC.

Результаты спектроскопических измерений показывают, что ионное облучение приводит к возникновению новых центров свечения. Причем один из них характеризуется полосой ФЛ, перекрывающейся с полосой триплетной люминесценции β -ODC (3.1 eV), а другой — с полосой 2.3 eV. В работе [13] полоса ФЛ в области 3.1 eV приписывается примесным центрам Cu^{2+} , которые соответствуют ионам окисленной меди, а полоса 2.3 eV связывается с металлическими кластерами Cu_n^0 . Такая интерпретация хорошо согласуется с данными

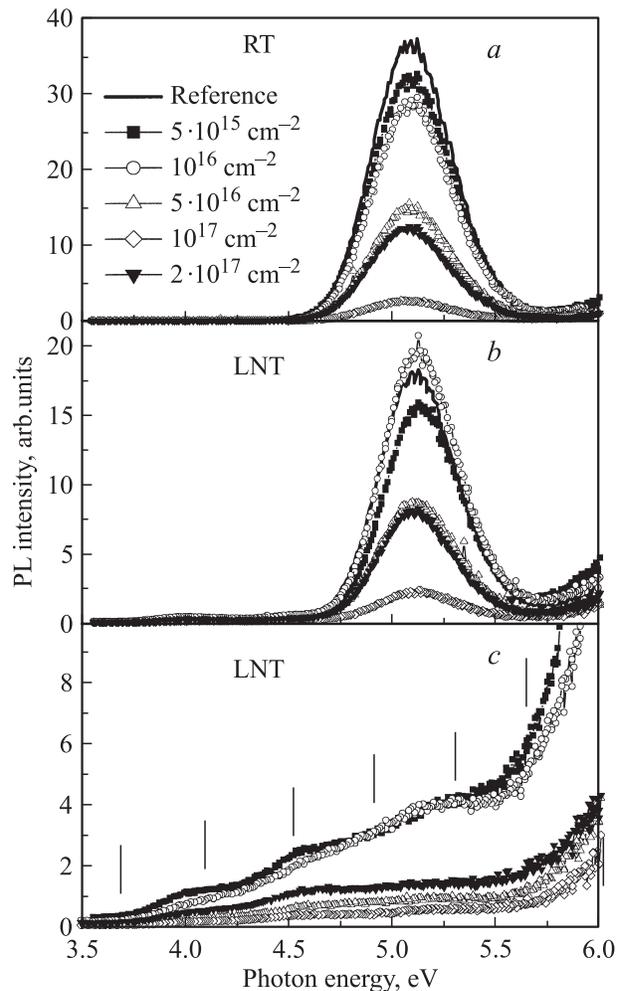


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции с энергиями 3 (*a, b*) и 2.3 eV (*c*) образцов стеклообразного SiO_2 после имплантации ионов Cu^+ с различными флюенсами, измеренные при комнатной температуре (*a*) и температуре жидкого азота (*b, c*). Вертикальными линиями указаны положения полос возбуждения ФЛ.

рентгеновской эмиссионной спектроскопии (рис. 1) о присутствии наночастиц меди в окисленном и металлическом состояниях в имплантированном стекле SiO_2 . На основе результатов РЭС и ФЛ можно полагать, что обе указанные формы атомов меди после ионной имплантации существуют примерно в равных количествах. Вместе с тем температурный отжиг приводит к существенному снижению интенсивности полосы ФЛ ионов Cu^{2+} при 3 eV, а полоса 2.15 eV, отвечающая металлическим нанокластерам, становится преобладающей (рис. 2, *b*). Данный факт указывает на наличие термоиндуцированных процессов восстановления ионов меди, протекающих, скорее всего, за счет отжига ODC.

В пользу представленной интерпретации люминесценции в области 2.3 eV свидетельствует также протяженная ступенчатая форма спектра возбуждения. В этой связи следует отметить, что подобная протяженность

спектра оптического поглощения, характерная в данной спектральной области для медьсодержащих нанокластеров, связывается с поверхностно-плазмонным резонансом кластеров Cu_n^0 [13]. Вместе с тем упомянутый эффект полностью не объясняет наблюдаемую ступенчатую форму („квантование“) спектра возбуждения люминесценции.

Эффекты „квантования“ электронных состояний могут быть обусловлены присутствием в диэлектрике низкоразмерной проводящей фазы [14], роль которой играют металлические наночастицы, сформированные в структуре матричного стекла. При этом в запрещенной зоне диэлектрика SiO_2 возникают дополнительные „квантовые“ уровни электронных состояний, шаг „квантования“ которых определяется непосредственно размером наночастиц. В этом случае сдвиг полос возбуждения люминесценции в низкоэнергетическую область обусловлен увеличением размеров нанокластеров металлической меди.

Таким образом, можно заключить, что отличительной особенностью процесса имплантации $3d$ -ионов в аморфную кислородсодержащую матрицу является их частичное окисление с образованием низкоразмерных структур, содержащих связи типа $\text{Cu}-\text{O}$ и металлические нанокластеры. При этом температурный отжиг образцов и дополнительная соимплантация ионами других металлов позволяет частично снизить степень окисления атомов меди. Образующиеся в структуре аморфных модификаций SiO_2 металлические кластеры меди обладают при пониженных температурах свойствами размерно-ограниченной люминесценции.

4. Заключение

Ионное облучение приводит к образованию в структуре стеклообразных и компактированных образцов SiO_2 металлических и оксидных наноразмерных кластеров, которым отвечают характерные полосы ФЛ. На основе данных рентгеновской эмиссионной спектроскопии ионов Cu^+ показано, что особенностью процесса имплантации частиц $3d$ -металлов в аморфную кислородсодержащую матрицу является их частичное окисление до наиболее естественной формы. Указанный процесс с большей эффективностью протекает в наноконцентрированном SiO_2 , что обусловлено облегченным доступом кислорода из газовой фазы в его пористую структуру. Последующее введение ионов Ti^+ в легированные компакты $\text{SiO}_2:\text{Cu}$ и их термический отжиг позволяют частично скомпенсировать данный эффект.

Образование металлических нанокластеров Cu_n^0 в стеклах и наноконцентрах сопровождается формированием системы дискретных энергетических уровней в запрещенной зоне SiO_2 , шаг „квантования“ которых чувствителен к размеру кластера. Расширение спектра возбуждения ФЛ в сторону низких энергий позволяет предположить, что проявление размерно-ограниченной ФЛ металлических нанокластеров сопровождается эффектом поверхностно-плазмонного резонанса.

Список литературы

- [1] Дж. Мейер, Л. Эрикссон, Дж. Дэвис. Ионное легирование полупроводников / Под ред. В.М. Гусева. Мир, М. (1973). 296 с.
- [2] F. Conella, P. Mazzoldi. Handbook of nanostructured materials and nanotechnology / Ed. H.S. Nalwa. Academic Press, San Diego (2000). P. 81.
- [3] Д.А. Зацепин, С.О. Чолах. Физические основы технологий микро- и нанoeлектроники / Под ред. Э.З. Курмаева, ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, Екатеринбург (2006). 235 с.
- [4] Д.А. Зацепин, Э.З. Курмаев, И.Р. Шейн, В.М. Черкашенко, С.Н. Шамин, С.О. Чолах. ФТТ **49**, 72 (2007).
- [5] Э.З. Курмаев, Д.А. Зацепин, С.О. Чолах, В. Schmidt, Y. Harada, T. Tokushima, H. Osawa, S. Shin, T. Takeuchi. ФТТ **47**, 728 (2005).
- [6] V. Ivanov, S. Paranin, V. Khrustov, Yu. Kotov, S. Ivin, A. Nikonov, A. Medvedev, A. Shtolz. Proc. of the 10th Int. ceramics congress. Florence, Italy (2002). Pt B. P. 417.
- [7] N.V. Gavrilov, G.A. Mesyats, S.P. Nikulin, G.V. Radkovskii, A. Elkind, A.J. Perry, J.R. Treglio. J. Vac. Sci. Technol. A **14**, 1050 (1996).
- [8] J.J. Jia, T.A. Callcot, J. Yurkas, A.W. Ellis, F.J. Himpfel, M.J. Samant, J. Staehr, D.L. Ederer, J.A. Carlisle, E.A. Hudson, L.J. Terminello, D.K. Shuh, R.C.C. Perera. Rev. Sci. Instrum. **66**, 1394 (1995).
- [9] H.V. Skinner, T.G. Bullen, J. Jonston. Phil. Mag. **45**, 1070 (1954).
- [10] В.И. Гребенников, В.Р. Галахов, Л.Д. Финкельштейн, Н.А. Овечкина, Э.З. Курмаев. ФТТ **45**, 1002 (2003).
- [11] O. Cintora-Gonzales, D. Muller, C. Estournes, M. Richard-Ploet, R. Poinso, J.J. Grob, J. Guille. Nucl. Inst. Meth. B **178**, 144 (2001).
- [12] В.Б. Сулимов, В.О. Соколов, Е.М. Дианов, Б. Пумелек. Квантовая электрон. **26**, 988 (1996).
- [13] Е.М. Дианов, С.В. Лаврищев, В.М. Марченко, В.М. Машинский, А.М. Прохоров. Квантовая электрон. **23**, 1105 (1996).
- [14] В.Н. Луцкий, Т.Н. Пинскер. Размерное квантование. Знание, М. (1983). 150 с.