

05;07;10;12

Влияние температуры поверхности облучаемой мишени на распределение наночастиц, сформированных имплантацией

© А.Л. Степанов, Д. Холе(D. Hole), В.Н. Попок

Институт физики 1, Технический Университет Аахена,
52056 Аахен, Германия

Казанский физико-технический институт РАН, Сибирский тракт 10/7
420029 Казань, Россия

Университет Суссекса, Певенсей Билдинг, BN1 9QH Брайтон, Англия

Университет Чалсмерса, 41296 Гетеборг, Швеция

Белорусский государственный университет, пр. Ф. Скорины 4,

220050 Минск, Беларусь

E-mail: stepanov@physik.rwth-aachen.de

Поступило в Редакцию 26 декабря 2000 г.

Исследуются композиционные слои, содержащие металлические наночастицы, синтезированные имплантацией ионов Ag^+ с энергией 60 keV, дозой $3 \cdot 10^{16}$ ион/см² в натриево-кальциевое силикатное стекло при ионном токе $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ и температуре подложки 35°C. Анализируются результаты имплантации в зависимости от температурных эффектов, проявляющихся для образцов стекла различной толщины. Данные по распределению серебра, зарождению и росту металлических наночастиц по глубине образцов стекла были получены из спектров оптического отражения. Продемонстрировано, что небольшие изменения в температуре поверхности облучаемой стеклянной подложки приводят к заметным различиям в закономерностях формирования наночастиц в объеме образца.

Ионная имплантация (ИИ) является одним из наиболее эффективных и технологичных методов синтеза наночастиц в твердом теле [1]. Силикатные стекла, содержащие наночастицы Ag, Au или Cu, могут быть использованы для решения задач нелинейной оптики [2,3], слои с кластерами Fe — для создания магнитных запоминающих элементов [4], нановключения Sn и Sb в пленках диоксида кремния на кремниевой подложке — в комбинированных оптоэлектронных устройствах [5].

Основным преимуществом ИИ при синтезе композиционных материалов является возможность заполнения имплантируемого слоя атомами практически любого металла сверх равновесного предела растворимости. Однако, несмотря на очевидные перспективы, синтез металлических наночастиц в диэлектрической матрице методом ИИ является сложным процессом и зависит от большого числа факторов. Так, одной из основных особенностей ИИ является статистически неоднородная глубина проникновения внедряемых ионов в материал и, как следствие, различия в концентрации примесных атомов от слоя к слою в приповерхностной области облучаемого образца. Это приводит к распределению по размерам формируемых наночастиц не только в плоскости, параллельной облучаемой поверхности, но в значительной степени и по глубине образца [1,6]. В то же время изменением параметров ИИ можно варьировать условия синтеза металлических наночастиц. В частности, известно, что температура имплантируемой подложки является одним из существенных факторов, влияющих на распределение имплантированной примеси по глубине образца. Данный параметр, к сожалению, нередко игнорируется при проведении ИИ, тогда как увеличение температуры подложки всего на несколько десятков градусов ведет к интенсивной термостимулированной диффузионной "разгонке" примеси по глубине образца и снижению концентрации атомов металла в локальных областях стекла [7]. Обычно на практике для контроля и поддержания заданной температуры используется принудительное охлаждение облучаемой мишени, к которой крепится образец. Однако такой подход оказывается недостаточно эффективным для диэлектриков вследствие их низкой теплопроводности. Это заставляет предположить о влиянии толщины используемых при ИИ диэлектрических подложек на температуру их поверхности и, как следствие, на условия синтеза наночастиц. В настоящей работе ставится задача экспериментальной проверки данного предположения при формировании наночастиц Ag в натриево-кальциевом стекле (НКСС).

Для получения композиционного материала в качестве подложки было использовано НКСС компании Societa Italiana Vetro, характеризующееся однородным содержанием химических компонент: 70% SiO₂, 20% Na₂O, 10% CaO и оптической прозрачностью ~ 90% в спектральном диапазоне 350–900 nm. Образцы были приготовлены в виде стеклянных пластин с размерами 1.5 × 1.5 cm при двух разных толщинах: 0.15 (тонкий образец) и 3.1 (толстый образец) mm. Имплантация стекол проводилась в идентичных условиях на импланторе Whickham

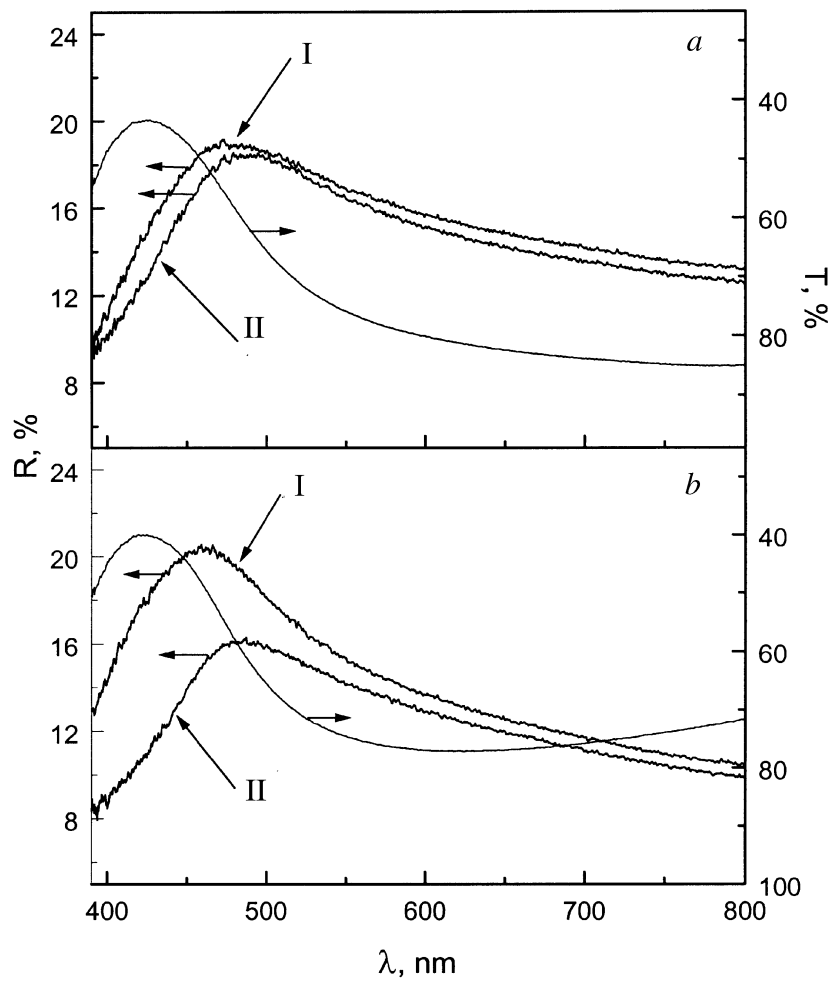
ионами $^{107}\text{Ag}^+$ с энергией 60 keV, дозой $3 \cdot 10^{16}$ ion/cm² и ионным током $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ в вакууме 10^{-5} Торг. Стеклянные подложки крепились теплопроводящей краской к массивной металлической пластине, температура которой контролировалась и стабилизировалась при помощи системы, состоящей из резистивного нагревателя и газового охладителя. Температура пластины при имплантации составляла 35°С. Для анализа полученных образцов с неоднородным распределением металлических наночастиц по глубине использовалась методика, описанная в работе [6], основанная на измерении оптического отражения, регистрируемого как со стороны имплантированной поверхности стекла, так и его обратной необлученной стороны. Измерение оптических спектров отражения и пропускания проводилось при комнатной температуре на однолучевой оптоволоконной установке Monolight в области от 350 до 800 nm при падении света под углом 90° к поверхности образцов. Для спектров отражения проводилась коррекция интенсивности в зависимости от толщины образца.

Превышение концентрации атомов Ag в стекле предела растворимости приводит к зарождению металлических наночастиц. Полагая, что образование наночастиц является результатом последовательного присоединения Ag^0 , нейтрализованных ионов Ag^+ , можно заключить, что рост наночастиц определяется одновременно и коэффициентом диффузии, и локальной концентрацией атомов серебра. Если подвижность Ag^0 в матрице стекла не высока, то рост наночастиц будет происходить в основном за счет вновь внедряемых ионов Ag^+ (так называемый рост частиц при ограниченной диффузии [8]). Поскольку увеличение абсолютной концентрации ионов металла в имплантированном слое происходит в соответствии с профилем распределения примеси по глубине в зависимости от времени ИИ (или от накопления дозы), то процессы зарождения и роста металлических наночастиц также будут являться функцией времени. При этом очевидно, что размеры образующихся на различной глубине металлических частиц оказываются пропорциональными фактору заполнения стекла металлом на той же глубине, т.е. определяются профилем концентрации внедренных ионов. В соответствии с расчетными профилями распределения ионов Ag в НКСС при ИИ с энергией 60 keV и при учете эффектов распыления стекла, но без учета диффузионной подвижности примеси, максимум концентрации оказывается вблизи поверхности при монотонном уменьшении доли металла в глубь образца [9]. Вследствие этого наиболее крупные наночастицы Ag формируются также вблизи поверхности,

а снижение концентрации примесных ионов в глубь образца сопровождается уменьшением размеров частиц, что подтверждается электронно-микроскопическими наблюдениями поперечных срезов имплантированного металлом стекла [3,10].

Экспериментальные оптические спектры отражения и пропускания, соответствующие имплантации ионов Ag^+ в НКСС разной толщины, представлены на рисунке. Широкие селективные спектральные полосы, наблюдаемые в видимом спектре, вызваны формированием наночастиц Ag в стекле и обусловлены явлением плазменного поляритонного резонанса [6,11]. Спектры пропускания, измеренные со стороны имплантированной поверхности и с противоположной стороны стеклянной подложки, оказываются идентичными. Как видно из рисунка, не имеется заметных спектральных различий для полос пропускания с максимумом при 425 nm в области оптического резонанса наночастиц Ag для толстого и тонкого образцов. Наблюдаемое небольшое отклонение в длинноволновой части спектра обусловлено эффектами собственного поглощения НКСС и проявляется вследствие проведения измерений по пропусканию без соответствующей компенсации на толщину образца.

Как было показано ранее [6], спектры пропускания не отражают характера распределения примесных наночастиц в ИИ образцах, поэтому проведем сравнение образцов по спектральным зависимостям оптического отражения. Если в образце имеется неоднородность распределения наночастиц примеси по размерам с глубиной, то неизбежно возникает неодинаковое поглощение и отражение света для слоев образца, содержащих различные по размеру наночастицы, что будет проявляться в расхождении спектров отражения, зарегистрированных со стороны имплантированной поверхности и с обратной стороны стеклянной подложки. Такое спектральное различие отчетливо наблюдается для толстого образца (см. рисунок, *b*). Из рисунка видно, что отражение, зафиксированное с имплантированной стороны образца, характеризуется интенсивной широкой полосой с максимумом 460 nm, тогда как для спектра обратной стороны максимум отражения заметно менее интенсивной полосы находится в области длины волны 485 nm. Такое поведение спектров отражения объясняется [6] распределением наночастиц по размерам с глубиной в образце, при котором наиболее крупные частицы расположены вблизи поверхности, а более мелкие простираются в глубь стекла, как и предсказывалось расчетами. Подобная ситуация типична и нередко наблюдалась ранее для ИИ образцов стекла [10,12].



Экспериментальные оптические спектры отражения (R) и пропускания (T) имплантированных серебром подложек НКСС толщиной 0.15 (a) и 3.1 (b) мм. I — с имплантированной стороны, II — со стороны подложки.

Несколько иная ситуация имеет место для тонкого образца (см. рисунок, *a*). Характерной чертой спектров отражения, измеренных как со стороны имплантированной поверхности стекла, так и со стороны подложки, является практически полное их совпадение как по интенсивности и положению максимума при 475 nm, так и по спектральному распределению. Наблюдаемое подобие спектров указывает на равномерное распределение (симметричный профиль) наночастиц Ag по размерам с глубиной в образце на толщине имплантируемого слоя.

Очевидно, что разница, наблюдаемая в спектрах тонкого и толстого образцов при идентичных условиях ИИ, обусловлена различием величины градиента температуры, возникающего в приповерхностном слое облучаемого стекла вследствие разогрева ионным пучком. Поскольку температура поверхности толстого образца выше, чем у тонкого (вследствие худшего теплоотвода), то это приводит к увеличенной диффузионной подвижности атомов серебра и их оттоку от поверхности в глубь образца, т.е. неравномерному накоплению примеси в имплантированном слое и, как следствие, к формированию неоднородного распределения примесных наночастиц по глубине. В тонком образце вследствие более низкого градиента температуры между поверхностью образца и стороной, прилегающей к охлаждаемой пластине, практически не происходит перегрева поверхности, стимулирующего перераспределение серебряных наночастиц в имплантируемом слое.

Таким образом, в настоящей работе экспериментально установлено влияние температуры поверхности НКСС на результирующее распределение имплантируемого серебра. Показано, что данный эффект оказывается существенным в первую очередь для толстых образцов, где ожидается более высокая разница температуры между имплантированной поверхностью и охлаждаемой стороной подложки. В конечном счете температурные градиенты приводят к неоднородностям в распределении имплантируемой примеси по глубине образца и, как следствие, возникает разброс по размерам синтезируемых наночастиц. Несмотря на то что разница в толщине стекла составляла лишь несколько миллиметров, образцы характеризуются отчетливым различием в спектральных характеристиках. Данный факт позволяет использовать данные оптических спектров в практических целях при изготовлении оптических устройств.

В заключение хотелось бы поблагодарить научный фонд имени Александра Гумбольдта (Германия) за финансовую поддержку работы А.Л. Степанова в Германии и РФФИ № 99-02-17767.

В.Н. Попок выражает благодарность Шведскому научно-исследовательскому совету (SNFR).

Список литературы

- [1] *Townsend P.D., Chandler P.J., Zhang L.* Optical effects of ion implantation. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
- [2] *Степанов А.Л., Хайбуллин И.Б., Таунсенд П., Холл Д., Бухараев А.А.* // Способ получения нелинейно-оптического материала. Патент РФ 2156490, 2000.
- [3] *Hosono H.* // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. N 1. P. 110–113.
- [4] *Бухараев А.А., Казаков А.В., Мананов Р.В., Хайбуллин И.Б.* // ФТТ. 1991. Т. 33. № 4. С. 1018–1025.
- [5] *Nakajima A., Nakao H., Futatsugi T., Yokoyama N.* // J. Vac. Sci. Technol. 1999. V. B14. N 4. P. 1317–1322.
- [6] *Степанов А.Л.* // Опт. и спектр. 2000. Т. 89. № 3. С. 444–449.
- [7] *Hole D.E., Stepanov A.L., Townsend P.D.* // Nucl. Instr. Meth. 1999. V. B166. P. 26–30.
- [8] *Zettlemoyer A.C.* Nucleation. New York: Marcel Dekker, 1969.
- [9] *Stepanov A.L., Zhikharev V.A., Hole D.E., Townsend P.D., Khaibullin I.B.* // Nucl. Instr. Meth. 2000. V. 166B. P. 26–30.
- [10] *Nistor L.C., van Landuyt J., Barton J.B., Hole D.E., Skelland N.D., Townsend P.D.* // J. Non-Cryst. Solids. 1993. V. 162. P. 217–223.
- [11] *Kreibig U., Vollmer M.* Optical properties of metal clusters. Berlin: Springer-Verlag, 1995.
- [12] *Kishimoto N., Takeda Y., Umeda N., Grityna V.T., Lee Saito T.* // Nucl. Instr. Meth. 2000. V. 166B. P. 840–844.