

06

## Оптические свойства ZnO с наночастицами серебра, синтезированными методом ионной имплантации

© Т.С. Кавецкий<sup>1,2</sup>, В.И. Нуждин<sup>3</sup>, В.Ф. Валеев<sup>3</sup>,  
Ю.Н. Осин<sup>4</sup>, А.Л. Степанов<sup>3,4,5</sup>

<sup>1</sup> Дрогобычский государственный педагогический университет им. Ивана Франко, Дрогобыч, Украина

<sup>2</sup> Люблинский католический университет Иоанна Павла II, Люблин, Польша

<sup>3</sup> Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского РАН, Казань, Россия

<sup>4</sup> Казанский федеральный университет, Казань, Россия

<sup>5</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия  
E-mail: kavetskyu@yahoo.com

Поступило в Редакцию 29 декабря 2014 г.

Приведены результаты по имплантации ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 30 keV при дозе облучения  $1.5 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> и плотности тока в ионном пучке  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  тонкой пленки ZnO, сформированной методом вакуумного магнетронного распыления. Анализ композиционного слоя осуществлялся наблюдениями на сканирующем электронном микроскопе, измерением линейного оптического пропускания, а также регистрацией нелинейно-оптического поглощения методом Z-сканирования на длине волны 780 nm при зондирующем лазерном излучении импульсами 150 fs и мощностью 50 mW. Появление в абсорбционном спектре образца характерной полосы оптического плазмонного резонанса указывает на формирование в приповерхностной области облученного ZnO наночастиц серебра. Для данного композиционного материала установлено наличие одновременно насыщенного и двухфотонного нелинейных поглощений при фемтосекундном лазерном воздействии.

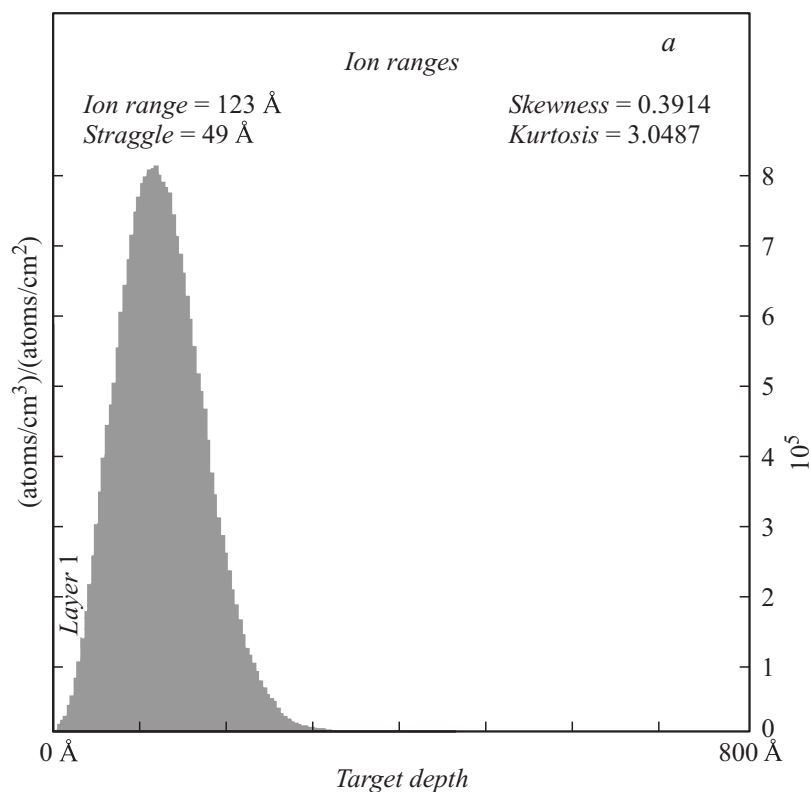
Поиск и создание новых типов композиционных материалов на основе оптически прозрачных полупроводниковых матриц, содержащих наночастицы благородных металлов, на сегодняшний день является

одной из актуальных задач фотоники и плазмоники, решение которой на практике находит свое применение в области оптоэлектроники и нелинейной оптики. В качестве полупроводниковых матриц активно рассматриваются такие материалы, как халькогенидные стекла [1], диоксид титана [2] и др. Чрезвычайно активно в последнее время исследуется система на базе матрицы оксида цинка с наночастицами серебра (Ag:ZnO). Для этого используются различные химические и физические способы формирования наночастиц серебра в объеме или на поверхности ZnO, например: лазерная абляция [3], электронное распыление [4], плазменно-химическое осаждение [5] и др.

Одним из ключевых методов для синтеза металлических наночастиц в оптически прозрачных полупроводниковых матрицах является метод ионной имплантации [6]. Ранее были продемонстрированы результаты по успешному созданию нелинейно-оптического материала ZnO с ионно-синтезированными наночастицами меди [7]. В данной работе приводятся эксперименты по синтезу наночастиц серебра в ZnO методом низкоэнергетической высокодозовой ионной имплантации и исследовании нелинейно-оптического поглощения сформированного материала Ag:ZnO.

Для получения композиционного материала в качестве матрицы была использована тонкая пленка ZnO толщиной 600 nm, осажденная на тонкие (1 mm) подложки SiO<sub>2</sub>, полученная методом вакуумного магнетронного распыления, детали которого описаны в работе [8]. Имплантация пленки ZnO проводилась ионами Ag<sup>+</sup> с энергией 30 keV при дозе облучения  $1.5 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> и плотности тока в ионном пучке 1 μA/cm<sup>2</sup> на ионном ускорителе ИЛУ-3 в вакууме при комнатной температуре облучаемой матрицы.

Для оценки глубины залегания имплантируемого серебра в объеме ZnO для выбранных условий эксперимента были проведены расчеты и определен гауссов профиль распределения примеси по программе SRIM-2013 (рис. 1, a). Установленная толщина залегания Ag-ионов в приповерхностном слое полупроводника составила величину  $(R_p + 2\Delta R_p) \sim 22$  nm (где  $R_p$  соответствует Ion range,  $\Delta R_p$  обозначено как Straggle на рис. 1, a) с максимумом распределения примеси  $R_p \sim 12$  nm. В таком слое атомная концентрация серебра может достичь величины, которая заметно превышает предел растворимости металла при комнатной температуре в оксидных полупроводниках, таких как ZnO, TiO<sub>2</sub> и др. Предполагается, что эффективное накопление атомов



**Рис. 1.** Профиль распределения по глубине имплантированных ионов серебра в пленке ZnO, рассчитанный по программе SRIM-2013 (a), и микрофотография поверхности имплантированной ионами серебра пленки ZnO (b).

серебра до предела растворимости в ZnO при низкоэнергетической высокодозовой имплантации должно приводить к зарождению и росту наночастиц серебра непосредственно вблизи поверхности облучаемого материала [6].

Анализ облучаемого ZnO проводился на сканирующем электронном микроскопе Merlin Carl Zeiss. На рис. 1, b приведена микрофотография имплантированной поверхности, на которой на фоне однородного тем-

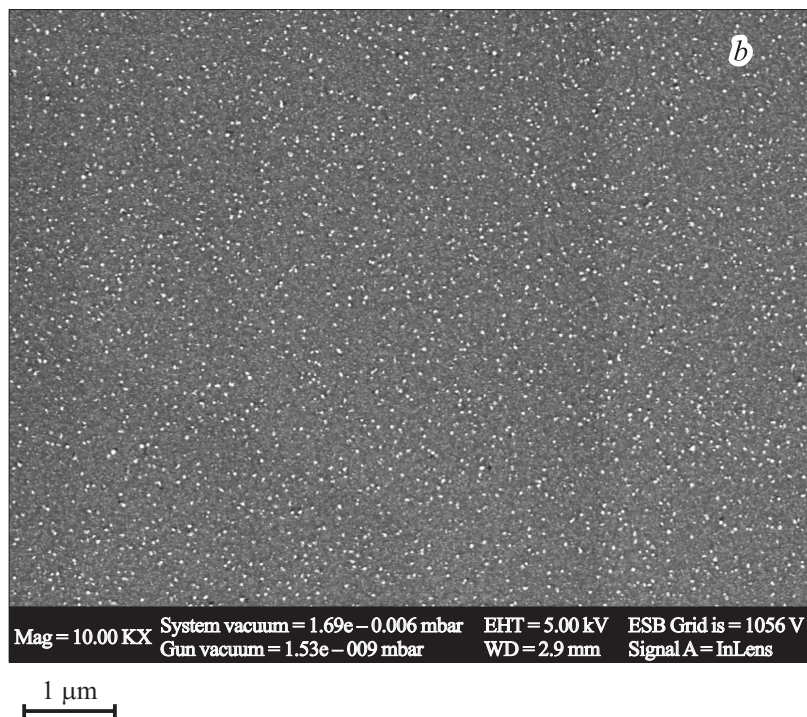
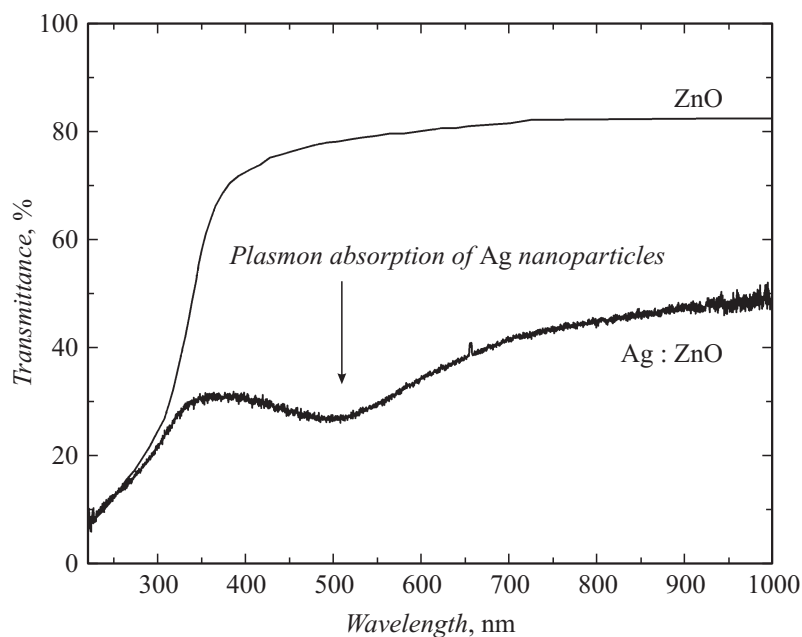


Рис. 1 (продолжение).

ного тона от матрицы ZnO наблюдаются светлые сферические пятна, соответствующие более плотному веществу, ионно-синтезированным наночастицам серебра со средним размером  $\sim 10$  nm.

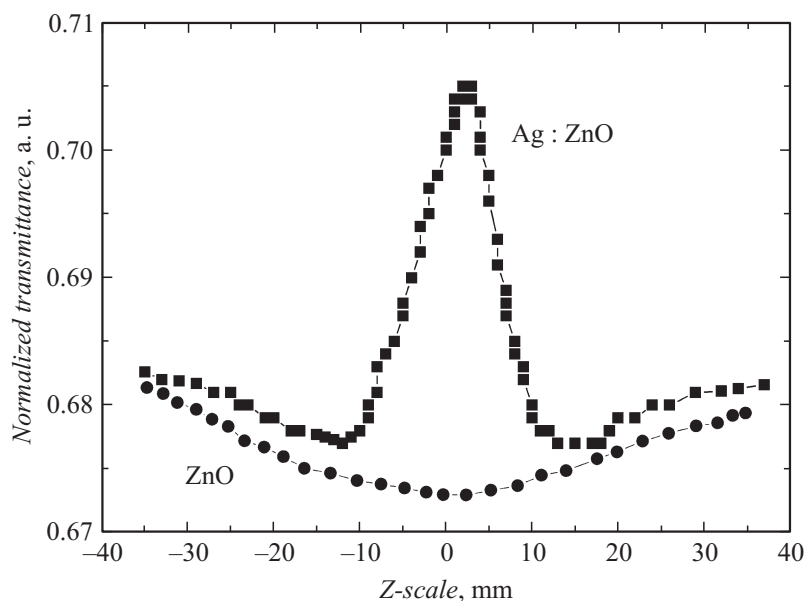
Спектры линейного оптического пропускания ZnO и Ag:ZnO приведены на рис. 2, были измерены на волноводном оптическом спектрометре AvaSpec в диапазоне от 200 до 1000 nm. В отличие от спектра исходной матрицы ZnO, имплантированный образец Ag:ZnO характеризуется наличием в видимой области селективной полосы поглощения с максимумом  $\sim 510$  nm. Данная полоса, обусловленная эффектом поверхностного плазмонного резонансного (ППР) поглощения в металлическом нанобъекте [9], напрямую подтверждает формирование в ZnO наночастиц серебра. Отметим, что проявление



**Рис. 2.** Спектры оптического пропускания необлученной и имплантированной ионами серебра пленки ZnO.

ППР-наночастицами серебра в данном спектральном диапазоне происходит аналогично тому, как плазмонный эффект наблюдается при имплантации оксидного стекла  $\text{SiO}_2$  [10] подобными дозами ионов серебра. При этом, однако, положение ППР-максимума поглощения наночастиц серебра в ZnO, как это и предсказано электромагнитной теорией Ми [9], оказывается несколько смещенным в длинноволновую область вследствие того, что показатель преломления матрицы ZnO в видимом диапазоне является достаточно высоким ( $\sim 2.01-2.07$ ) по сравнению с  $\text{SiO}_2$  ( $n \approx 1.5$ ) [10].

Измерение нелинейно-оптического поглощения необлученного и имплантированного образцов было проведено методом Z-сканирования по схеме неограничивающей диафрагмы [11]. В качестве источника излучения использовался фемтосекундный лазер (Chameleon



**Рис. 3.** Зависимость нормированного пропускания, измеренная как функция положения образцов ZnO и Ag:ZnO по отношению к фокальной точке лазерного пучка.

COHERENT), работающий на длине волны 780 nm. Длительность лазерных импульсов составляла 150 fs при частоте следования 90 MHz. Нормированное пропускание света  $T(Z)$ , прошедшего через образец, измерялось в зависимости от его положения вдоль оси  $Z$  по отношению к фокальной плоскости линзы с фокусным расстоянием 250 mm. Максимальная интенсивность лазера в фокальной плоскости линзы поддерживалась ниже порога оптического пробоя образца. Средняя оптическая мощность лазерного излучения составляла 50 mW.

Исследованию нелинейно-оптического поглощения матрицы ZnO с наночастицами серебра посвящено малое число публикаций [12,13]. К настоящему времени в целом известно, что зондирование ZnO фемто-секундными лазерными импульсами (50 fs) на длине волны 800 nm [14] приводит к появлению двухфотонного нелинейного поглощения. Как

следует из работ [12,13], нелинейно-оптическое поглощение материала ZnO с наночастицами серебра, сформированного химическими методами синтеза, измеряемое на длине волны видимого диапазона 532 nm при воздействии наносекундных импульсов, также оказывается двухфотонным.

Результаты измерения нелинейно-оптического пропускания необлученного ZnO и ионно-синтезированного в данной работе композиционного материала Ag:ZnO приведены на рис. 3. Зависимость  $T(Z)$  для облученного образца получена в виде симметричной относительно фокальной точки  $Z = 0$  спадающей кривой, которая после прохождения минимума резко возрастает до максимума около  $Z = 0$ . Подобную форму кривой  $T(Z)$  для Ag:ZnO можно объяснить суперпозицией вкладов при одновременном проявлении двух типов нелинейного оптического поглощения, учитывая тот факт, что при лазерном зондировании матрица необлученного ZnO проявляет двухфотонное поглощение, кривая  $T(Z)$  которого получена в виде симметричного колокола, обращенного вершиной вниз. Соответствующие спадающие крылья на  $T(Z)$  для Ag:ZnO подтверждают наличие двухфотонного поглощения (рис. 3). В то же время известно, что для наночастиц серебра при воздействии лазерными импульсами короче наносекундных поглощение оказывается нелинейно насыщенным [15]. Кривая  $T(Z)$  нелинейно насыщенного поглощения также получена в виде колокола, но обращенного вершиной вверх, что и соответствует вкладу ионно-синтезированных наночастиц серебра в экспериментальную кривую  $T(Z)$  для Ag:ZnO на рис. 3.

Таким образом, впервые методом ионной имплантации сформирован новый тип композиционного материала на основе ZnO с наночастицами серебра. Эти наночастицы в данной матрице в видимом диапазоне спектра демонстрируют селективное ППР-поглощение. Показано, что образец Ag:ZnO при его зондировании фемтосекундными импульсами в видимом диапазоне проявляет различное по знаку нелинейно-оптическое поглощение. Такие материалы могут найти применение в качестве эффективных устройств для синхронизации мод лазеров и оптических ограничителей.

Данная работа поддержана ГФФИ Украины (№ Ф40.2/019), РФФИ (№ 12-02-00528\_а и 12-02-97029\_р\_Поволжье) и НИР К(П)ФУ 13-56. А.Л. Степанов выражает благодарность РФФИ № 14-13-00758.

## Список литературы

- [1] Kavetskiy T., Stepanov A.L., Bazarov V.V., Tsmots V., Ren J., Chen G., Zhao X. // *Phys. Procedia*. 2013. V. 48. P. 191–195.
- [2] Xu J., Xiao X., Stepanov A.L., Ren F., Wu W., Cai G., Zhang S., Dai Z., Mei F., Jiang C. // *Nanoscale Research Lett.* 2013. V. 8. P. 73(1–5).
- [3] Koleva M.E., Dikovska A.O., Nedyalkov N.N., Atanasov P.V., Atanasova G.B. // *Proc. SPIE*. 2013. V. 8440. P. 87 007(1–7).
- [4] Liang Y.-C., Deng X.-S. // *J. Alloys Compounds*. 2013. V. 569. P. 144–149.
- [5] Simon Q., Barreca D., Gasparotto A., Maccato C., Tondello E., Sada C., Comini E., Devi A., Fischer R. // *Nanotechnology*. 2012. V. 23. P. 25 502(1–7).
- [6] Stepanov A.L. *Ion-synthesis of metal nanoparticles and their optical properties*. NY: Nova Sci. Publ., 2011.
- [7] Cetin A., Kibar R., Ayvackh M., Can N., Buchal C., Townsend P.D., Stepanov A.L., Karah T., Selvi S. // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*. 2006. V. 249. P. 474–477.
- [8] Ryasnyanskiy A.I., Palpant B., Debrus S., Pal U., Stepanov A.L. // *Opt. Comm*. 2007. V. 273. P. 538–543.
- [9] Kreibig U., Vollmer M. *Optical properties of metal clusters*. Berlin: Springer-Verlag, 1995.
- [10] Stepanov A.L., Popok V.M. // *Surf. Sci*. 2004. V. 566. P. 1250–1254.
- [11] Sheik-Bahae M., Said A.A., Wie T.-H. et al. // *IEEE. J. Quant. Electr.* 1999. V. 26. P. 760–769.
- [12] Radhu S., Vijayan C., Sandeep S., Philip R. // *AIP Conf. Proc.* 2010. V. 1349. P. 425–426.
- [13] Irimpan L., Nampoori V.P.N., Radhakrishnan P. // *Chem. Phys. Lett.* 2008. V. 455. P. 265–269.
- [14] Wang K., Zhou J., Yuan L., Tao Y., Chen J., Lu P., Wang Z.W. // *Nano Lett.* 2012. V. 12. P. 833–838.
- [15] Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I., Stepanov A.L., Usmanov T. // *Opt. Quantum Elect.* 2004. V. 36. P. 949–960.