

05;06;12

Ионный синтез и анализ оптических свойств наночастиц золота в матрице Al_2O_3

© А.Л. Степанов,^{1,2} С. Marques,^{3,4} Е. Alves,^{3,4} R.C. da Silva,^{3,4} M.R. Silva,⁴ P.A. Ганеев,^{5,6}
А.И. Ряснянский,^{7,8} Т. Усманов⁵

¹ Институт физики и институт наномасштабных исследований им. Эрвина Шрёдингера, Карл-Франценз-Университет, А-8010 Грац, Австрия

² Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского РАН, 420029 Казань, Россия

³ Dep. Física, Instituto Tecnológico e Nuclear, E.N. 10, 2695–953 Sacavém, Portugal

⁴ CFN da, Universidade de Lisboa, 1649–003 Lisboa, Portugal

⁵ Научно-производственное объединение „Академприбор“ АН Узбекистана, 700125 Ташкент, Узбекистан

⁶ Институт физики твердого тела, Токийский университет, Кашива, Чiba 277-8581, Япония

⁷ Самаркандский государственный университет им. А. Навои, 703004 Самарканд, Узбекистан

⁸ Institut des Nano-Sciences de Paris, CNRS–Université Pierre et Marie Curie, Case 80, F75015 Paris, France
e-mail: andrey.stepanov@uni-graz.at; anstep@kfti.knc.ru

(Поступило в Редакцию 18 августа 2005 г.)

Монокристаллические подложки Al_2O_3 с ориентированными поверхностями (0001) и (1120) были имплантированы ионами Au^+ с энергией 160 keV при дозах облучения от $1.0 \cdot 10^{15}$ до $1.0 \cdot 10^{17}$ ion/cm². Ряд образцов после облучения был подвергнут термическому отжигу на воздухе при 800–1200°C. Свойства синтезированных композиционных слоев исследовались методом резерфордского обратного рассеяния, измерением линейного оптического отражения, а также регистрацией нелинейно-оптических характеристик методом RZ-сканирования на длине волны излучения пикосекундного Nd:YAG-лазера 1064 nm. Регистрируемое резерфордское рассеяние показывает, что концентрация имплантируемой примеси происходит в приповерхностной области Al_2O_3 . Появление в спектрах отражения образцов, облученных дозой выше $6.0 \cdot 10^{16}$ ion/cm², характерной полосы оптического плазмонного резонанса указывает на формирование в Al_2O_3 наночастиц золота. Установлено, что синтезированные частицы ответственны за проявление в образцах нелинейной оптической рефракции. Определены значения нелинейных показателей преломления (n_2) и действительной части восприимчивости третьего порядка ($\text{Re}\chi^{(3)}$) композиционных слоев.

PACS: 78.67.Bf

Введение

Композиционные материалы на основе диэлектриков, содержащих металлические наночастицы (МН), являются перспективными с точки зрения их применения в оптоэлектронике и нелинейной оптике. Одним из примеров оптоэлектронного устройства может служить прототип комбинированной интегральной электронной микросхемы, в которой в качестве соединительных элементов наряду с металлическими проводниками электрического тока используются оптические волноводы, а передача сигнала осуществляется светом (рис. 1) [1]. На практике в качестве оптических волноводов предлагается использовать слои синтетического сапфира (Al_2O_3) или оксида кремния, нанесенные на полупроводниковые подложки или интегрированные в их объем.

Одними из ключевых элементов в волноводном диэлектрическом проводнике являются нелинейно-оптические переключатели и оптические ограничители, обеспечивающие преобразование оптического сигнала при времени лазерного воздействия порядка пико- или фем-

тосекунд. Роль эффективных переключателей и ограничителей света могут играть твердотельные композиционные слои с МН (рис. 1) [2]. Коллективное возбуждение электронов проводимости в МН под действием электромагнитной волны света, так называемый поверхностный плазмонный резонанс (ППР), и последующее

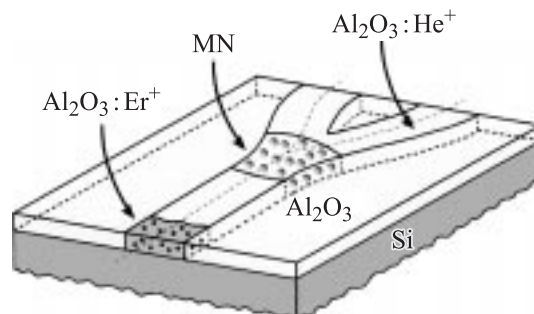


Рис. 1. Прототип оптоэлектронной микросхемы на основе волновода в термостойком слое Al_2O_3 , осажденном на кремниевую подложку. MN — металлические наночастицы.

существенное усиление локального поля стимулируют в частицах различные резонансные оптические явления в широком спектральном диапазоне, например, приводят к появлению селективного линейного поглощения, а также вызывают нелинейно-оптические эффекты [1–4].

Среди разнообразных методов синтеза МН в диэлектрической матрице, таких как магнетронное распыление, конвекционный процесс, ионный обмен, золь-гель осаждение, наиболее предпочтительным для использования в области микро- и нанoeлектроники является метод ионной имплантации (ИИ) [1,4,5]. К настоящему времени ИИ широко применяется при создании оптических волноводов с помощью облучения диэлектриков ионами инертных газов (рис. 1) [5], а также при промышленном изготовлении полупроводниковых микросхем [6]. С помощью ИИ для синтеза МН удается достигать наибольшего заполнения металлом диэлектрика при внедрении атомов металла в облучаемую матрицу сверх равновесного предела растворимости. Ранее было показано, что материалы с высокой концентрацией МН, синтезируемые методом ИИ, например в силикатных стеклах и ионных кристаллах, проявляют нелинейно-оптические свойства особенно эффективно [7,8]. Кроме того, ИИ может быть использована для формирования композиций практически любого металла в различных по химическому составу матрицах, а также для контроля над пространственным положением легирующего ионного пучка по поверхности образца при точной одновременной дозировке количества внедряемой примеси, как, например, при ионно-лучевой литографии.

История создания композиционных материалов на основе диэлектриков с МН методом ИИ начинается с первых публикаций научной группы Лионского университета (Франция) в 1973 г., в которых была продемонстрирована принципиальная возможность синтеза частиц различных металлов, таких как серебро, натрий, калий и др., в ионных кристаллах LiF и MgO [9,10]. В дальнейшем при практическом использовании ИИ был успешно проведен ионный синтез МН в различных материалах, таких как полимеры, стекла, искусственные кристаллы и природные минералы. В данной работе в качестве диэлектрической матрицы рассматривается кристаллическая матрица — Al_2O_3 , формирование МН в которой изучено менее, чем в других традиционных волноводных материалах, например, оксиде кремния.

С точки зрения эффективности нелинейно-оптических свойств преимуществом обладают металлы с повышенной концентрацией свободных электронов проводимости, особенно золото [3,7]. Поэтому в настоящей работе наше внимание уделено формированию наночастиц золота в Al_2O_3 при помощи ИИ. Как следует из обзора имеющихся к настоящему времени публикаций (табл. 1), синтез частиц золота в матрице Al_2O_3 был ранее реализован на практике при использовании различных методов [10–26]. Интерес к данному композиционному материалу проявился достаточно давно, и первым исследованием такого рода, по-видимому, следует признать

работу Kreibig и др. 1985 г. [10], в которой образцы с МН были сформированы совместным распылением в вакууме сапфировой и золотой мишеней. В табл. 1 представлен подробный перечень способов получения и регистрации частиц золота в различных структурных матрицах на основе оксида алюминия, в том числе с привлечением метода ИИ [12–14,22,26,27]. Следует отметить, что к настоящему времени имеется большое количество публикаций по синтезу частиц золота и заполнению ими пористого материала из оксида алюминия [28–30]. В подобных структурах МН концентрируются большими группами в порах с диаметром до нескольких сотен нанометров, и следовательно, такие структуры принципиально отличаются от исследуемых нами композиционных материалов с хорошо изолированными малыми частицами в объеме диэлектрика [1]. Поэтому работы по накоплению МН на стенках пор из оксида алюминия в табл. 1 не включены и нами в данной статье не рассматриваются.

Первой публикацией, демонстрирующей возможность ионного синтеза частиц золота в кристаллах Al_2O_3 , является [11]. Авторы имплантировали ионы Au^+ в нагретую до $1200^\circ C$ подложку монокристаллического сапфира. Как показывает анализ (табл. 1), последующие исследования по формированию наночастиц золота методом ИИ носят пробный и несистематизированный характер. В литературе отсутствуют данные по зависимостям свойств композиционного материала от экспериментальных параметров: ионной дозы, плотности тока в ионном пучке, температуры, используемой при термическом отжиге и др. Поэтому настоящая работа посвящена дальнейшим исследованиям процесса имплантации ионами золота сапфировой подложки, сопровождающегося синтезом наночастиц золота.

Кроме того, авторами поставлена задача по экспериментальной проверке принципиальной возможности использования Al_2O_3 с наночастицами золота в качестве нового нелинейно-оптического материала для применения в ближней ИК-области света. Все известные на сегодняшний день публикации по нелинейным свойствам подобных композиционных структур [13,15,17] при измерении оптических свойств ограничивались только видимой областью света, т.е. на длине волны вблизи ППР частиц золота. Внимание к нелинейно-оптическим характеристикам, в особенности проявлению нелинейной рефракции у МН в Al_2O_3 , в ближнем ИК-диапазоне, обусловливается практическим интересом в области телекоммуникации.

Методика эксперимента

Для получения композиционного материала в качестве матрицы использовались пластины монокристаллического $\alpha-Al_2O_3$, характеризующегося высокой оптической прозрачностью в спектральном диапазоне ~ 200 – 4500 nm. Облучаемая поверхность подложек соответствовала плоскостям (0001) и (1120). Имплантация

Таблица 1. Методы синтеза и регистрации наночастиц золота в матрице Al_2O_3

Тип матрицы	Способ синтеза наночастиц золота	Температура, С°; длительность отжига	Метод определения наночастиц	Размеры частиц, nm	Длина волны максимума ППП, nm	Авторы
Оксид алюминия	—	—	—	2	—	Kreibig et al., 1985 [11]
α -Кристалл (0001)	Ионная имплантация в нагретую подложку	1200 при облучении	TEM	< 60	Не измерялась	Ohkubo and Suzuki, 1988 [12]
Кристалл	Ионная имплантация и термический отжиг		OS		550	White et al., 1993 [13]
Кристалл (0001)	Ионная имплантация и термический отжиг	1100; 1 h	OS, AFM		547.5	Henderson et al., 1995 [14]
Оксид алюминия	Золь-гель метод и термический отжиг	300–800; 2 h	OS, XRD, TEM	4.6–12.8	560–640	Hosoya et al., 1997 [15] Muto et al., 1998 [16]
Оксид алюминия	Распыление и термический отжиг	850; 1 min	OS, XPS, TEM	4–250	560–620	Liao et al., 1997 [17]
Оксид алюминия	Лазерное испарение и кластерное осаждение	Не проводилось	TEM, OS, GISAXS	2–4	492–532	Lermé et al., 1998 [18] Palpant et al., 1998 [19] Cottancin et al., 2000 [20] Gaudry et al., 2001 [21]
α -Кристалл	Ионная имплантация и термический отжиг	700 и 1050; 1 h	TEM, OS	1.5	561	Ila et al., 2004 [22]
Оксид алюминия	Золь-гель метод и термический отжиг	300–600	OS, XPS, XRD, TEM	6.1–7.8	560–640	Ishizaka et al., 2001 [23]
Оксид алюминия	Высокочастотное распыление и термический отжиг	200, 400, 600; 2 h	OS, X-ray, TEM	3.2–46	500–550	García-Serrano and Palm, 2003 [24] García-Serrano et al., 2004 [25]
c-кристалл	Ионная имплантация и термический отжиг	1000–1200; 1 h	OS	0.86–1.2	561–579	Dhara et al., 2004 [26]
Кристалл	Ионная имплантация		TEM, OS		560	Marques et al., 2004 [27]
Кристалл	Ионная имплантация и термический отжиг	800–1200; 1–3 h	TEM, OS		580	То же

Примечание. Указаны методы определения наночастиц: просвечивающая электронная микроскопия (TEM), оптическая спектроскопия (OS), атомно-силовая микроскопия (AFM), рентгеновская дифракция (XRD), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS), рентгеновская спектроскопия под малым углом измерения (GISAXS) и рентгеновский анализ (X-ray).

проводилась ионами Au^+ с энергией 160 keV в интервале доз от $1.0 \cdot 10^{15}$ до $1.0 \cdot 10^{17}$ ion/cm² при фиксированной плотности тока в ионном пучке $10 \mu A/cm^2$ в условиях комнатной температуры. Образцы крепились под углом $\sim 7^\circ$ к плоскости, перпендикулярной ионному пучку для предотвращения эффекта каналирования, т.е. проникновения ионов в глубь образца по межатомным плоскостям. Ряд образцов после облучения был подвергнут термическому отжигу на воздухе при 800 и 1000°C в течение 1 h.

Анализ образцов проводился методом резерфордовского обратного рассеяния (Rutherford backscattering — RBS) при энергии ионов $^4He^+$ 2 MeV на ускорителе Ван де Граафа. Спектры линейного оптического отражения были измерены на двухлучевом спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 19 (250–1100 nm) при

практически вертикальном падении оптического луча к поверхности образца. Для экспериментов по отражению используемые для облучения подложки были матированы с обратной стороны к имплантируемой поверхности, вследствие чего были практически не прозрачными в оптическом диапазоне. Моделирование оптических спектров экстинкции выполнялось в рамках классической теории взаимодействия электромагнитной волны со сферической частицей (теории Ми) по методике, описанной в работе [31].

Нелинейно-оптическая рефракция образцов была измерена на установке RZ-сканирования по отражению [32–34]. Данная установка позволяет измерять нелинейный показатель преломления n_2 независимо от наличия в образцах возможного нелинейного поглощения. В настоящем эксперименте использовался пикосекунд-

ный Nd:YAG-лазер с импульсами длительностью 55 ps, генерируемыми на длине волны 1064 nm. Максимальная интенсивность лазера в фокальной точке составляла величину $7 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$, что не вызывало оптического пробоя образца. Для предотвращения вклада тепловых эффектов на измеряемые нелинейно-оптические характеристики, возникающих при воздействии множества чередующихся импульсов, частота их следования не превышала 2 Hz. Для снижения влияния флуктуаций интенсивности излучения лазера интенсивность сигнала, отраженного от образца I_{refl} , нормировалась к сигналу от падающего излучения лазера I_0 , и регистрируемые экспериментальные результаты в зависимости от положения образца на z -шкале выражались в виде нормализованного отражения $R(z) = I_{refl}/I_0$.

Распределение имплантированного золота по глубине Al_2O_3

Метод ИИ является одним из эффективных технологических способов введения одиночной примеси в приповерхностную область материала на глубину до нескольких микрон [5,6]. Степень модификации облучаемой матрицы обуславливается ее индивидуальными особенностями, а также совокупностью параметров ИИ, таких как тип внедряемого иона, энергия его ускорения, плотность тока в ионном пучке, температура мишени и др. Одним из доминирующих параметров ИИ является ионная доза F_0 , определяющая количество вводимой примеси [1].

Накопление имплантируемой примеси в облучаемой матрице происходит постепенно в течение процесса ИИ. Традиционно принято оценивать распределение имплантируемых атомов в объеме мишени при помощи расчетного TRIM-алгоритма (Transfer of Ions in Matter) по статистическому гауссовому распределению, которое выглядит как симметричный статический профиль [35]. Однако, как было показано ранее [36,37], профили распределения атомов металла по глубине диэлектрика при ИИ относительно низкими энергиями ($< 200 \text{ KeV}$) могут быть корректно описаны при помощи TRIM только для случая очень малых доз облучения ($\ll 10^{15} \text{ ion/cm}^2$). Ограниченность TRIM-алгоритма вытекает из того, что при расчете данным методом не учитываются динамические эффекты поверхностного распыления и изменения атомарного состава облучаемой мишени при накоплении имплантируемой примеси. Поэтому для моделирования профиля распределения имплантированного золота в Al_2O_3 предлагается использовать другой подход — DYNA-алгоритм (Dynamic algorithm) [38,39], основанный на эффектах парных столкновений внедряемых ионов с атомами подложки, приводящих к изменению атомарного состава приповерхностного слоя в зависимости от времени облучения, а также с учетом распыления имплантируемой поверхности.

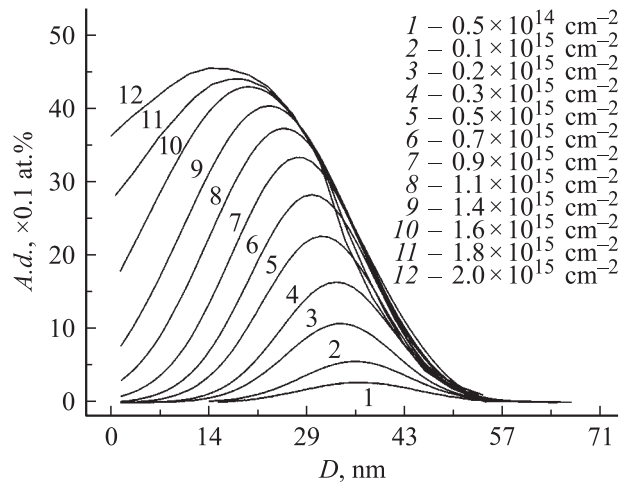


Рис. 2. Зависимость профилей распределения по глубине D для различных доз облучения, рассчитанных по программе DYNA, для ионов Au^+ , имплантированных с энергией 160 keV в Al_2O_3 . A.d. — атомная плотность.

На рис. 2 показано изменение профилей концентрации примеси в зависимости от длительности ИИ, т.е. накопления атомов золота в Al_2O_3 . Для малых доз облучения ($F_0 \leq 0.1 \cdot 10^{15} \text{ ion/cm}^2$) DYNA-распределение совпадает с TRIM-профилем при максимуме концентрации имплантируемой примеси, располагаемом на глубине $R_p \cong 37 \text{ nm}$ от облучаемой поверхности. Однако с ростом дозы наблюдается динамика развития профиля от гауссова до асимметричной кривой, максимум концентрации которой смещается к поверхности до глубины $\cong 15 \text{ nm}$. С достижением дозы примерно $2.0 \cdot 10^{15} \text{ ion/cm}^2$ расчетный профиль распределения золота по глубине Al_2O_3 стабилизируется и перестает изменяться при дальнейшем увеличении дозы. Данной величиной определяется предел применимости программы DYNA для рассматриваемого случая ИИ, поскольку при более высоких дозах и используемой низкой энергии (160 KeV) накапливаемая концентрация примесных атомов в приповерхностной области образца будет превышать предел растворимости золота в Al_2O_3 [1,3], приводя к изменению фазового состава материала, что не может быть учтено данным расчетным алгоритмом.

Анализ имплантированных золотом кристаллов Al_2O_3 методом RBS

В качестве примера на рис. 3 приведены спектры RBS для необлученного и имплантированного ионами золота кристалла Al_2O_3 , иллюстрирующие проникновение и накопление примеси в объеме образца. Из рисунка видно, что имплантируемая примесь золота концентрируется вблизи поверхности, и ее доля увеличивается синфазно с ростом ионной дозы. Ширина регистрируемого пика, соответствующего золоту, в при-

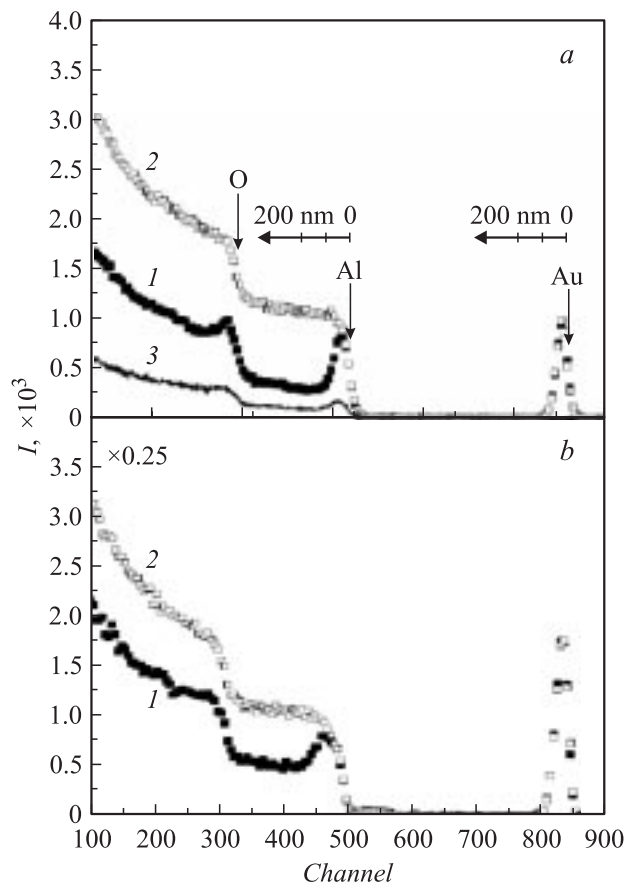


Рис. 3. Спектры RBS имплантированного ионами золота кристалла Al_2O_3 с облучаемой поверхностью (0001) при двух различных дозах (а) $5 \cdot 10^{15}$ ion/cm² и (б) $6 \cdot 10^{16}$ ion/cm². Спектры получены при ориентации образца перпендикулярно поверхности (0001) (1) и при случайной ориентации (2). Спектр (3) соответствует образцу до облучения. *I* — интенсивность.

водимых спектрах не превышает нескольких десятков нанометров, что находится в качественном согласии с модельными представлениями, приведенными на рис. 2. Видно, что диффузионного оттока ионов золота в глубь образца не происходит, по-видимому, вследствие достаточно больших размеров атомов золота по сравнению с атомной структурой решетки Al_2O_3 . Из сравнения особенностей RBS спектров соответственно для Al и O при различном количестве вводимой примеси можно заключить, что при превышении доз ИИ $\sim 6 \cdot 10^{16}$ ion/cm² происходит разрушение поверхностного кристаллического слоя Al_2O_3 , приводящее к его аморфизации на глубину ~ 120 nm. Таким образом, после ИИ вся примесь золота оказывается внутри аморфизированной области Al_2O_3 . Подобные результаты были получены и для случая имплантации золотом кристалла Al_2O_3 с поверхностью (1120).

Особенностью наблюдаемых RBS-спектров является то, что если ранее при имплантации ионами металла с подобной энергией ускорения в диэлектрические под-

ложки наблюдалось формирование бимодального профиля распределения примеси по глубине мишени, как при внедрении ионов Ag^+ с энергией 150 keV в SiO_2 [40], то в нашем эксперименте этого не происходит. В случае бимодального профиля более глубокий максимум концентрации примеси располагается на глубине проецированного пробега ионов гауссова распределения, тогда как второй находится ближе к поверхности и соответствует максимуму концентрации радиационных дефектов (например, вакансий), возникающих в облучаемой матрице. Очевидно, что вследствие заметного превышения по массе ионом золота иона серебра, при равных энергиях ускорения, проекционный пробег для Au^+ оказывается заметно короче [36,37], при этом профиль распределения примеси практически сливается с профилем радиационных дефектов.

Термический отжиг имплантированных образцов при 800°C не приводит к заметным изменениям в спектрах RBS примеси Au. Однако повышение температуры до 1000°C ведет к сужению пика имплантируемой примеси и восстановлению кристаллической решетки сапфира из аморфной фазы (рис. 4, а). Подоб-

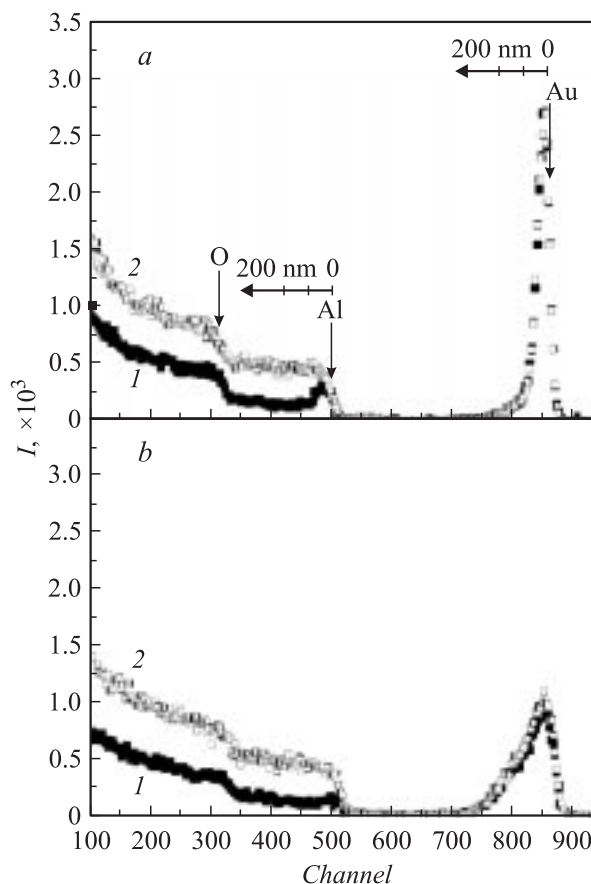


Рис. 4. Спектры RBS имплантированного ионами золота кристалла Al_2O_3 с облучаемыми поверхностями (а) (0001) и (б) (1120) дозой $1 \cdot 10^{17}$ ion/cm², подвергнутых термическому отжигу при 1000°C. Спектры получены при ориентации образца перпендикулярно поверхности (0001) и (1120) (1) и при случайной ориентации (2). *I* — интенсивность.

ное поведение профилей изменения спектров RBS при высоких температурах ранее наблюдалось при отжиге сапфира, имплантированного ионами железа [41], и объяснялось повышенной диффузией примесных атомов металла вдоль открытых каналов, параллельных плоскости (0001) в Al_2O_3 .

Однако в кристалле Al_2O_3 с поверхностью (1120) при аналогичной имплантации ионами Au^+ типичный спектр RBS, как на рис. 3, при повышении температуры отжига трансформировался иначе, нежели на рис. 4, а. Как видно из рис. 4, б, происходит существенное уширение пика золота вследствие интенсивного диффузионного оттока имплантируемой примеси от поверхности в глубь образца более чем на 200 нм. При этом кристаллическая решетка Al_2O_3 также восстанавливается.

Экспериментальные данные, получаемые методом RBS, позволяют сделать заключение о форме и протяженности профилей распределения имплантированной примеси по глубине (толщине) слоя, содержащего примесь, для различных доз ИИ и ее поведении при повышенных температурах. При этом удастся выявить такие тонкие эффекты, как влияние ориентации кристаллической структуры матрицы на динамику распределения примеси. Однако данная методика не позволяет получить информацию о возможной кластеризации атомов золота, предшествующих образованию МН. Поэтому далее будут рассмотрены оптические методы анализа рассматриваемых композиционных структур, демонстрирующие образование наночастиц золота в матрице Al_2O_3 при повышенных дозах облучения.

Линейное оптическое отражение Al_2O_3 , содержащего наночастицы золота

Для упрощения анализов оптических спектров ограничимся рассмотрением только кристалла сапфира с поверхностью (0001). На рис. 5 приведены экспериментальные спектры линейного оптического отражения для исходного Al_2O_3 , а также имплантированного и термически обработанного (при 800°C) сапфира. В отличие от исходной матрицы все имплантированные материалы характеризуются наличием в видимой области спектра широкой селективной полосы отражения с максимумом вблизи 610 нм. Данная полоса непосредственно указывает на формирование в Al_2O_3 наночастиц золота, и ее появление обусловлено явлением ППР в МН [3,4]. Длина волны максимума отражения этой полосы соответствует композиционной среде с сепарированными и электромагнитно не взаимодействующими между собой сферическими частицами золота. Приведенный на этом же рисунке модельный спектр сечения экстинкции отдельной сферической частицы золота размером 15 нм, заключенный в среду Al_2O_3 , характеризуется положением максимума в том же спектральном диапазоне. Расчет подтверждает факт образования частиц золота в матрице сапфира. Различие в форме полосы расчетного

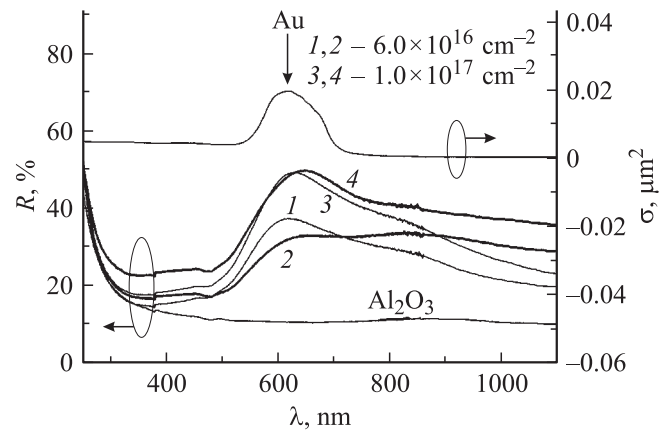


Рис. 5. Спектры оптического отражения R необлученного и имплантированного ионами золота кристалла Al_2O_3 при различных дозах: $6.0 \cdot 10^{16}$ и $1.0 \cdot 10^{17}$ ион/см². Тонкие линии 1 и 3 относятся к имплантированным образцам, тогда как толстые линии 2 и 4 отражают те же образцы после термического отжига при 800°C . Номера кривых соответствуют номерам образцов, описанных в таблице 2. Для сравнения приведен модельный спектр сечения экстинкции σ для сферической частицы золота в матрице Al_2O_3 , рассчитанный по теории Ми. λ — длина волны.

и экспериментальных спектров может быть обусловлено разбросом синтезированных МН по размерам, обычно возникающим при ионном синтезе частиц в диэлектрике при высоких значениях плотности ионного тока [3–5].

Как следует из сравнения оптических спектров образцов 1 и 3 на рис. 5, полученных методом ИИ, с ростом ионной дозы наблюдается заметное усиление отражения по интенсивности от 35 до 50%, сопровождающееся смещением плазмонного максимума до ~ 620 нм (образец 3). Очевидно, что данное изменение в спектрах обусловлено увеличением концентрации имплантированного золота в образцах. Внедрение большого количества ионов золота в матрицу ведет к образованию более крупных МН и более широкому их разбросу по размерам, что проявляется в усилении отражения в ближней ИК-области спектра [3,4]. Так, в образце 3 наблюдается повышенное отражение $\sim 35\%$ на длине волны 1100 нм, что превышает примерно на 15% отражение образца 1 в том же спектральном диапазоне.

Термическая обработка имплантированных образцов практически не изменяет положение максимумов изначально регистрируемых полос ППР после ИИ. Однако в длинноволновой области спектра наблюдается резкое повышение интенсивности отражения. Особенно явно это заметно для образца 2 вблизи длины волны 800 нм, где появляется дополнительный максимум, превосходящий по интенсивности полосы отражения (~ 610 нм), соответствующую разделенным и не взаимодействующим сферическим частицам золота, получаемым во время ИИ. Проявление этого дополнительного максимума (образец 2) или интенсивного широкого длинноволнового плеча у ППР полосы отражения (образец 4) тре-

бует отдельного пристального изучения. К сожалению, на данный момент еще не накоплено в достаточном количестве экспериментального материала, и прямая информация по таким спектрам в литературе отсутствует. Но все же исходя из общих знаний об оптических свойствах МН [3,4] можно соотнести данные спектральные трансформации со спектральными изменениями, обусловленными перераспределением металлической фазы в объеме диэлектрика при повышенной температуре субстрата, т.е. с формированием либо больших совокупностей близко расположенных взаимодействующих между собой МН, либо их агрегатов. Подобные спектральные закономерности наблюдались ранее экспериментально, например, для фрактальных агрегатов частиц серебра в растворах [42]. Другое объяснение изменению плазмонных спектров МН в композиционных кристаллах может быть найдено при предположении о наличии в образцах частиц золота с изотропными формами, которые образуются при термическом восстановлении радиационно разрушенной решетки Al_2O_3 . Изотропные МН наблюдались ранее в образцах, полученных при ИИ золота в нагретую до высоких температур ($1200^\circ C$) матрицу сапфира [12], а также в термически отожженном Al_2O_3 после имплантации ионами кобальта [43].

Нелинейно-оптические свойства Al_2O_3 с наночастицами золота

Результаты измерения нелинейно-оптического отражения $R(z)$ рассматриваемых композиционных структур при практически одинаковых условиях лазерного воздействия приведены на рис. 6. Из рисунка видно, что во всех случаях $R(z)$ зависимости выглядят в виде колокола, направленного вершиной вниз и симметричного относительно фокальной точки на шкале z ($z = 0$). Известно, что подобная форма кривой $R(z)$ характеризует эффект самовоздействия лазерного излучения, в данном случае самодифракцию [44]. При этом соответствующие данному процессу нелинейные показатель преломления n_2 и действительная часть восприимчивости

Таблица 2. Нелинейно-оптические параметры композиционных материалов Au: Al_2O_3

Номер образца	Доза облучения, $\times 10^{17}$ ion/cm ²	I_0 , $\times 10^9$ W/cm ²	n_2 , 10^{-9} cm/W	$Re \chi^{(3)}$, 10^{-9} esu
1	0.6	2.3	-9.4	-7.8
2	0.6	1.8	-12.0	-10
3	1.0	2.3	-12.8	-11
4	1.0	1.8	-14.6	-12

Примечание. Образцы 1 и 2 сформированы ионной имплантацией, образцы 3 и 4 — имплантацией и последующим термическим отжигом при $800^\circ C$. I_0 — интенсивность падающего излучения, n_2 — нелинейный показатель преломления, $Re \chi^{(3)}$ — действительная часть нелинейной восприимчивости третьего порядка.

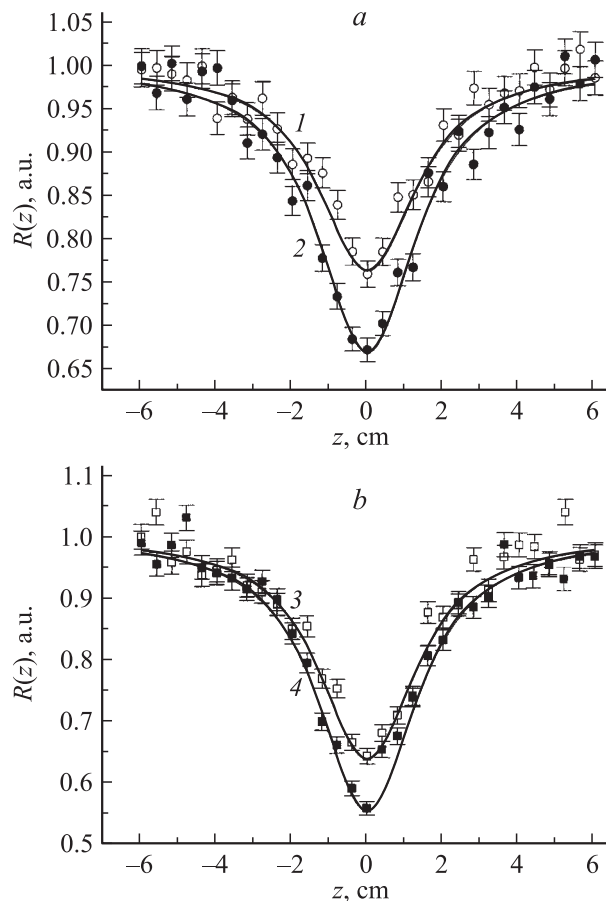


Рис. 6. Зависимость нормализованного отражения $R(z)$, измеренная как функция положения образцов Au: Al_2O_3 по отношению к фокальной точке лазерного пучка. Значения ионной дозы составляли: (a) $0.6 \cdot 10^{17}$ ion/cm² и (b) $1.0 \cdot 10^{17}$ ion/cm². Номера кривых соответствуют номерам образцов, описанных в таблице 2. Сплошная линия — расчет.

третьего порядка $Re \chi^{(3)}$ являются отрицательными. Рассчитанные численные значения n_2 и $Re \chi^{(3)}$ (сплошные линии на рис. 6), полученные из экспериментальных данных по методике, описанной в работе [45], приведены в табл. 2. Следует отметить, что величина $R(z)$ заметно выше в образцах, подвергнутых термическому отжигу, по сравнению с имплантированным материалом.

Как видно из табл. 2, сформированные композиционные материалы проявляют нелинейную рефракцию, характеризующуюся достаточно высоким значением $Re \chi^{(3)}$ ($\sim 10^{-8}$ esu) в ближнем ИК-диапазоне. Поскольку в необлученном Al_2O_3 подобные оптические нелинейности нами не наблюдались при максимальной применяемой интенсивности лазера, вплоть до оптического пробоя, можно заключить, что регистрируемые нелинейные эффекты композиционных слоев непосредственно обусловлены присутствием в матрице сапфира частиц золота. Еще раз отметим, что проявление оптических нелинейностей МН происходит при лазерном облучении, проводимом на длине волн вне области максимума ППР поглощения частиц.

Ранее было определено значение n_2 для сапфира, при 1064 nm равное $3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ [46], что на несколько порядков меньше n_2 для полученных в настоящей работе композиционных слоев (табл. 2). Несмотря на то что регистрация оптических нелинейностей проводится при лазерном облучении вне области максимума ППР поглощения частиц золота, эти нелинейные эффекты — электронной природы, проявляемые в МН (Керр-эффект), они не связаны с возможными тепловыми явлениями в Al_2O_3 из-за нагрева образца лазером, что также могло изменять рефракцию исследуемой среды [34]. Отсутствие существенного нагревания матрицы объясняется применением в работе лазерных импульсов ультракороткой длительности и низкой частотой их следования.

Оценив полученные композиционные материалы с позиции их технологического изготовления (табл. 2), можно заключить, что наиболее перспективным с точки зрения наиболее высоких значений n_2 и $\text{Re}\chi^{(3)}$ оказывается образец, характеризующийся минимальным содержанием золота, т.е. сформированный при наименьшей дозе ИИ, и не подвергнутый термическому отжигу. Особенностью данного образца является то, что наночастицы золота в нем характеризуются наименьшими размерами и отсутствием агрегирования, как это следует из спектров линейного отражения (рис. 3) и микроскопического анализа подобных имплантированных материалов [41,43] по сравнению с образцами 2–4. Известно, что физические механизмы электромагнитного возбуждения и нелинейно-оптических эффектов в МК проявляются в зависимости от их размеров с разной степенью эффективности [47]. Кроме того, доминирование электронных переходов, таких как возбуждение горячих электронов или внутризонные и межзонные переходы, определяются не только размером МН, но их формой, типом металла и диэлектрическими характеристиками окружающей среды. Поэтому на данном этапе сложно выделить тип доминирующего механизма, что является объектом последующих исследований подобных композиционных материалов.

Заключение

В заключение отметим, что в настоящей работе экспериментально продемонстрирована принципиальная возможность синтеза наночастиц золота в приповерхностном объеме Al_2O_3 методом ИИ и последующим термическим отжигом. Был сформирован новый нелинейно-оптический композиционный материал, проявляющий эффект самодефокусировки и характеризующийся высокими значениями n_2 и $\text{Re}\chi^{(3)}$. Данные обстоятельства обуславливают практическую значимость полученных результатов и перспективы использования композиционных материалов на основе Al_2O_3 с наночастицами золота в качестве нелинейной оптической переключателей и ограничителей, работающих на изменение n_2 от интенсивности лазера при коротких временах воздействия

порядка пикосекунд в широком спектральном интервале, вплоть до ближнего ИК, а не только в области ППР частиц золота.

Данная работа была поддержана программами „Ведущие научные школы РФ“ № НШ 1904.2003.2, ОФН „Новые материалы и структуры“, РФФИ (№ 04-02-97505-р и № 06-02-08147-офи) 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.

Список литературы

- [1] *Stepanov A.L., Khaibullin I.B.* // Rev. Adv. Mater. Sci. 2005. Vol. 9. P. 109–129.
- [2] *Ganeev R.A., Rysnyansky A.I., Stepanov A.L., Usmanov T.* // Opt. Quant. Electr. 2004. Vol. 36. P. 949–960.
- [3] *Kreibig U., Vollmer M.* Optical Properties of Metal Clusters. Berlin: Springer Verlag, 1995.
- [4] *Stepanov A.L., Hole D.E.* // Resent Research Development in Applied Physics Transworld Research Network, Kuala, 2002. P. 1–26.
- [5] *Townsend P.D., Chandler P.J., Zhang L.* Optical effects of Ion Implantation. Cambridge: University Press, 1994. 157 p.
- [6] *Nastasi M., Mayer J.W., Hirvonen J.K.* Ion-solid interaction: Fundamentals and applications. Cambridge: University Press, 1996. 278 p.
- [7] *Haglund Jr. R.F., Yang L., Magruder III R.H.* et al. // Nucl. Instr. Meth. B. 1994. Vol. 91. P. 493–504.
- [8] *Rysnyansky A., Palpant B., Debrus S.* et al. // Appl. Opt. 2005. Vol. 44. P. 2839–2845.
- [9] *Davenas J., Perez A., Thevenard P., Dupuy C.H.S.* // Phys. Stat. Sol. a. 1973. Vol. 19. P. 679–686.
- [10] *Treilleux M., Thevenard P., Ghassagne G., Hobbs L.H.* // Phys. Stat. Sol. a. 1978. Vol. 48. P. 425–430.
- [11] *Kreibig U., Andersson D., Niklasson G.N., Granqvist C.G.* // Thin Solid Films. 1985. Vol. 125. P. 199–204.
- [12] *Ohkubo M., Susuki N.* // Phil. Mag. Lett. 1988. Vol. 57. P. 261–265.
- [13] *White C.W., Thomas D.K., Hensley D.K.* et al. // Nanostructures Materials. 1993. Vol. 3. P. 447–457.
- [14] *Henderson D.O., Mu R., Tung Y.S.* et al. // J. Vac. Sci. Tech. 1995. Vol. 13. P. 1198–1202.
- [15] *Hosoya Y., Suga T., Yanagawa T., Kurokawa Y.* // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 81. P. 1475–1480.
- [16] *Muto S., Kubo T., Kurokawa Y., Suzuki K.* // Thin Solid Films. 1998. Vol. 322. P. 233–237.
- [17] *Liao H.B., Xiao R.F., Fu J.S., Wong G.K.L.* // Appl. Phys. B. Vol. 65. P. 673–676.
- [18] *Lermé J., Palpant B., Prével B.* et al. // Eur. Phys. J. D. 1998. Vol. 4. P. 95–108.
- [19] *Palpant B., Prével B., Lermé J.* et al. // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 57. P. 1963–1970.
- [20] *Cottancin E., Lermé J., Gaudry M.* et al. // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62. P. 5179–5185.
- [21] *Gaudry M., Lermé J., Cottancin E.* et al. // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 64. P. 85407-1–85407-7.

- [22] *Ila D., Williams E.K., Sarkisov S.* et al. // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1998. Vol. 504. P. 381–385.
- [23] *Ishizaka I., Muto S., Kukrokawa Y.* // *Opt. Comm.* 2001. Vol. 190. P. 385–389.
- [24] *García-Serrano J., Pal U.* et al. // *Inter. J. Hydr. Energ.* 2003. Vol. 82. P. 637–640.
- [25] *García-Serrano J., Galindo A.G., Pal U.* // *Sol. Energ. Mat. Sol. Cel.* 2004. Vol. 82. P. 291–300.
- [26] *Dhara S., Sundaravel B., Ravindran T.R.* et al. // *Chem. Phys. Lett.* 2004. Vol. 399. P. 354–358.
- [27] *Margues C., Alves E., da Silver R.C.* et al. // *Nucl. Instr. Meth. B.* 2004. Vol. 208. P. 139–144.
- [28] *Preston C.K., Moskovits M.* // *J. Phys. Chem.* 1988. Vol. 92. P. 2957–2960.
- [29] *Foss C.A., Hornyak G.L., Stockert J.A., Martin C.R.* // *J. Phys. Chem.* 1992. Vol. 96. P. 7497–7499.
- [30] *Hornyak G.L., Partrissi C.J., Martin C.R.* // *J. Phys. Chem.* 1997. Vol. 101. P. 1548–1555.
- [31] *Stepanov A.L.* // *Metal-Polymer nanocomposites* / Ed. by L. Nikolais and G. Carotenuto. John Wiley & Sons Publ., 2004.
- [32] *Martinelli M., Bian S., Leite J.R., Harowicz R.J.* // *Appl. Phys. Lett.* 1998. Vol. 72. P. 1427–1429.
- [33] *Martinelli M., Gomes L., Harowicz R.* // *Appl. Opt.* 2000. Vol. 39. P. 2733–2736.
- [34] *Ganeev R.A., Rysnyansky A.I., Stepanov A.L.* et al. // *Opt. Comm.* 2005. Vol. 253. P. 205–213.
- [35] *Ziegel J.F., Biersak J.P., Littmark U.* The stopping and range of ions in solids. New York: Pergamon, 1996. 214 p.
- [36] *Stepanov A.L., Zhikharev V.A., Hole D.E.* et al. // *Nucl. Instr. Meth. B.* 2000. Vol. 166–167. P. 26–30.
- [37] *Степанов А.Л., Жихарев В.А., Хайбуллин И.Б.* // *ФТТ.* 2001. Т. 43. С. 733–738.
- [38] *Konoplev V.M.* // *Rad. Eff. Lett.* 1986. Vol. 87. P. 207–212.
- [39] *Коноплев В.М.* // *Поверхность.* 1986. Т. 2. С. 207–218.
- [40] *Matsunami H., Hosono H.* // *Appl. Phys. Lett.* 1993. Vol. 63. P. 2050–2052.
- [41] *Alves E., McHargue C., Silva R.C.* et al. // *Surf. Coat. Technol.* 2000. Vol. 128–129. P. 434–439.
- [42] *Карнов С.В., Попов А.К., Слабко В.В.* // *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* 1996. Т. 60. С. 43–50.
- [43] *Meldrum A., Boatner L.A., Sorge K.* // *Nucl. Instr. Meth. B.* 2003. Vol. 207. P. 36–44.
- [44] *Martinelli M., Bian S., Leite J.R., Harowicz R.J.* // *Appl. Phys. Lett.* 1998. Vol. 72. P. 1427–1429.
- [45] *Martinelli M., Gomes L., Harowicz R.* // *Appl. Opt.* 2000. Vol. 39. P. 2733–2736.
- [46] *Adair R., Chase L.L., Payne S.A.* // *Phys. Rev. B.* 1989. Vol. 39. P. 3337–3350.
- [47] *Haglund R.F., jr.* // *Handbook of Optical properties. Vol. II. Optical of Small Particles, Interfaces and Surfaces* / Ed. by R.E. Hummel and P. Wissmann. New York: CRC Press, 1997. P. 191–231.