

## ОБРАЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА ПРИ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

О.В. Обидина<sup>1)</sup>, И.В. Терешко<sup>1)</sup>, И.Е. Елькин<sup>2)</sup>, В.П. Редько<sup>1)</sup>, S. Budak<sup>3)</sup>, С. Muntele<sup>3)</sup>, D. Ila<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Белорусско-Российский университет, пр. Мира 43, Могилев, 212005, Беларусь, т.: +375-296-466821, e-mail: obidina@tut.by

<sup>2)</sup> Научно-производственное предприятие «КАМА ВТ», ул. К.Либкнехта 3а, Могилев, 212000, Беларусь, т.: +375-222-310878, e-mail: kama\_vt@rambler.ru

<sup>3)</sup> Center for Irradiation of Materials, Alabama A&M University, Normal, AL 35762-1447 USA

В работе изучалась возможность образования наночастиц золота на поверхности кремне-содержащего слоя с наибольшим количеством золота под действием низкоэнергетического ионного облучения в плазме тлеющего разряда. Тонкие пленки SiO<sub>2</sub>+Au на SiO<sub>2</sub> подложке были получены с помощью осаждения ассистируемого ионным облучением (IBAD).

Толщина пленок, а также процентное содержание золота измерялось с помощью спектрометрии Резерфордского обратного рассеяния (ROP). Образцы подвергались воздействию низкоэнергетических ионов остаточных газов воздуха в плазме тлеющего разряда. Энергия ионов зависела от напряжения в плазмотронном генераторе и не превышала 1,2 кэВ.

Образование наночастиц золота после низкоэнергетического ионного облучения исследовалось с помощью спектрометрии оптического поглощения. Электромагнитная теория Ми, а также теория эффективной среды была использована для изучения среднего размера частиц.

### Введение

Актуальной задачей последних лет является получение материалов, которые имеют новые оптические свойства. Интерес к этой проблеме обусловлен как развитием современной электроники, базирующейся на наноструктурных материалах, так и необходимостью совершенствования фундаментальных представлений о влиянии излучений на свойства неоднородной композиционной среды [1,2].

В настоящее время наночастицы металлов получают различными способами, наиболее распространенными из которых являются ионная имплантация с последующим высокотемпературным отжигом [3], или воздействием мощным импульсным лазером [4].

Как правило, на практике оптические свойства стекол с металлическими частицами характеризуются оптическим поглощением или отражением, измеряемым в видимом диапазоне [5,6]. При этом интенсивность и положение максимумов оптических селективных полос у металлических наночастиц определяется эффектами плазменного резонанса, и зависят от концентрации и размеров частиц. В случае сферической формы частиц и их низкой концентрации спектральное положение полос успешно предсказывается на основе электромагнитной теории Ми [7]. В частности, эта теория позволяет количественно определять средний размер частиц для случая их однородного распределения по объему образца и узкой функции распределения частиц по размерам. Также можно подходить к анализу спектров металлических наночастиц с точки зрения теории эффективной среды [7], т.е. увеличение доли металла в образце приводит к смещению спектра плазменного резонанса в область длинных волн.

Цель данной работы – исследовать возможность формирования наноструктур золота в пленках SiO<sub>2</sub>+Au под действием низкоэнергетического ионного облучения в плазме тлеющего разряда.

### Методы исследования

Тонкие пленки SiO<sub>2</sub>+Au на подложке SiO<sub>2</sub> были получены с помощью осаждения ассистируемого ионным облучением (IBAD). Силикатное стекло и золото располагалось в тигле системы осаждения. Подложки SiO<sub>2</sub> помещались в держатель, который находился выше на 25 см от распыляемого силикатного стекла. Совместное осаждение золота и силикатного стекла производилось при давлении 6·10<sup>-6</sup> Торр. Толщина пленок и концентрация золота в них до и после облучения была исследована с помощью метода Резерфордского обратного рассеяния (ROP) при энергии ионов He<sup>+</sup> 2,1 МэВ и определена с помощью программы RUMP. Образцы, используемые для данных исследований, имели толщину 34±2 нм и концентрацию золота 1,4±0,4 ат. %. Спектр ROP образца, используемого в данных исследованиях, приведен на рисунке 1.

Образцы подвергались низкоэнергетическому облучению ионами остаточных газов воздуха в плазме тлеющего разряда. Энергия ионов зависела от напряжения в плазмотронном генераторе и не превышала 1,2 кэВ, в то время как ток составлял 70 мА. Температура в камере плазмотронного генератора контролировалась во время процесса облучения и не превышала 323 К. Время облучения составляло 60 и 120 минут. Спектры оптического поглощения были измерены при комнатной температуре с помощью спектрометра Varian Cary 5000.

Программа SRIM 2006 использовалась для моделирования процесса взаимодействия плазмы с поверхностью тонкой пленки. Поскольку при облучении используются остаточные газы атмосферы, моделирование производилось для азота из-за его наибольшего содержания в атмосфере. Был создан файл "trim.dat" с различными энергиями падающих ионов и различными углами падения. Энергия ионов генерировалась случайным образом и не превышала 3 кэВ. В компьютерной модели предполагалось, что все ионы летят по направлению к мишени и взаимодействуют с ней.

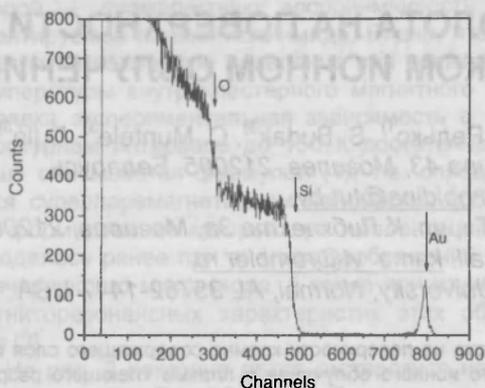


Рис. 1. Спектр РОР образца, используемого для данных исследований.

### Результаты и обсуждение

В работах [8, 9], используя теорию Ми и показатель преломления силикатного стекла  $n_0=1,5$ , было показано, что для наночастиц золота плазменный резонанс наблюдается на длине волны 535 нм.

На рисунке 2 представлены спектры оптического поглощения образцов, не подвергавшихся облучению, и облученных в течение 60 и 120 минут. Известно [6, 7], что широкие спектральные полосы, наблюдаемые в видимом спектре, обуславливаются формированием наночастиц золота и проявлением ими эффекта плазменного резонанса (спектр 2 и 3 на рис.2).

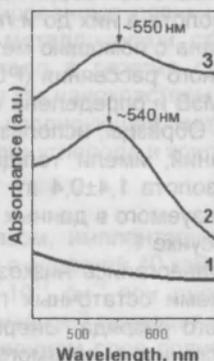


Рис. 2. Спектры оптического поглощения. 1 - необлученный образец, 2 - образец, подвергнутый облучению в течение 60 минут, 3 - образец, подвергнутый облучению в течение 120 минут.

Видно, что с увеличением времени облучения наблюдается спектральное смещение полос (спектр 2 и 3 на рис.2), что с точки зрения теории Ми, указывает на укрупнение частиц. Широкий спектр поглощения указывает на формирование наночастиц на поверхности.

На рисунке 3 приведено распределение ионов азота по глубине пленки, выполненное с помощью программы SRIM 2006. В случае плазменного воздействия показано, что ионы внедряются на глубину не более  $15\text{\AA}$ . Таким образом, плазменному воздействию подвергается очень тонкий приповерхностный слой. Пробег ионов не превышает толщины пленки, следовательно, спектральное смещение (рис.2) не может быть связано с изменениями оптических свойств подложки.

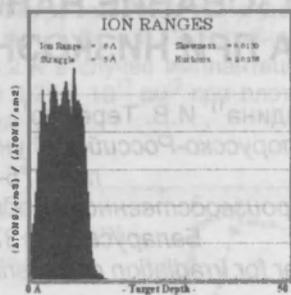


Рис. 3. Распределение ионов азота в пленке  $\text{SiO}_2+\text{Au}$  при воздействии плазмы (энергия ионов задана случайным образом и не превышает 3 кэВ).

Ускоренные ионы, внедряющиеся в твердое тело, теряют свою энергию на упругие и электронные столкновения. Упругие столкновения могут приводить к смещению атомов из узлов решетки, в то время как при электронных столкновениях определенное количество энергии тратится на инициирование электронных переходов: возбуждение и ионизацию [10].

На рисунке 4 представлены упругие и электронные потери энергии в случае плазменного воздействия. При обработке тонких пленок в плазме тлеющего разряда потери на электронные столкновения (распределение 1) почти в два раза больше, чем на упругие столкновения (распределение 2), что ведет к активной ионизации атомов пленки.

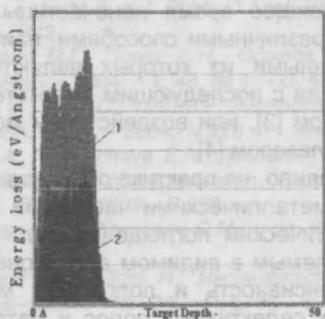


Рис. 4. Электронные (1) и упругие (2) потери энергии ионов азота в пленке  $\text{SiO}_2+\text{Au}$  при плазменном воздействии (энергия ионов задана случайным образом и не превышает 3 кэВ).

Атомы золота могут образовывать химические связи с возникающими радикалами и ионами стекла, либо участвовать в процессах оксидации. Однако вследствие различий в величинах свободных энергий Гиббса преимущественно формируются связи Au-Au, что приводит к укрупнению нанокластеров золота. Как показано в [6], свободная энергия образования  $\text{SiO}_2$  оказывается меньше, чем для металлического золота и его оксидов и связывание кислорода кремнием преобладает. Если краткосрочные связи Au-O все же образуются, то они стремятся диссоциировать с формированием Si-O и Au-Au связей с целью понижения общей энергии системы.

**Заключение**

Низкоэнергетическое ионное облучение  $\text{SiO}_2+\text{Au}$  тонких пленок ведет к образованию наночастиц золота на их поверхности. Продолжительность облучения влияет на смещение спектра плазменного резонанса, что указывает на изменение размеров образующихся наночастиц.

Моделирование процесса плазменного воздействия на тонкие пленки указывает на активную ионизацию атомов поверхности, которая может способствовать образованию нанокластеров золота.

Авторы выражают благодарность Center for Irradiation of Materials, Alabama A&M University за помощь в проведении исследований.

**Список литературы**

1. Степанов А.П., Попок В.Н. // ЖПС. 2001. 68. - С. 120.
2. Степанов А.П., Хайбуллин И.Б., Таунсенд П., Холл Д., Бухараев А.А. Патент РФ № 2156490, 2000.

3. Ila D., Williams E.K., Zimmerman R.L., Poker D.B., Hensley D.K. // Nucl. Instr. and Meth. 2000. В 166-167. - p. 845.
4. Степанов А.П., Попок В.Н., Hole D.E., Бухараев А.А. // ФТТ. 2001. Т43, в.11. - С.2100.
5. Townsend P.D., Chandler P.J., Zhang L. Optical effects of ion implantation, Cambridge: Cambridge University Press, 1994. 165 p.
6. Степанов А.П. // Оптика и спектроскопия. 2000. Т.89, в.3. - С.444.
7. Kreibig U., Vollmer M. Optical properties of metal clusters. - Berlin: Springer-Verlag, 1995.
8. Abidzina V., Tereshko I., Elkin I., Zimmerman R.L., Budak S., Zheng B., Muntele C., Ila D. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. - 2006. - 929. - p.191.
9. Abidzina V., Tereshko I., Elkin I., Budak S., Muntele C., Ila D. // Nucl. Instr. and Meth. B. - 2007. - (in press).
10. Nastasi M., Mayer J.W., Hirvonen J.K. Ion-Solid Interactions: Fundamental and Applications. - Cambridge: Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press, 1996. - 540p.

**AU NANOPARTICLE FORMATION ON THE  $\text{SiO}_2$  SURFACE BY LOW-ENERGY ION IRRADIATION**

V. Abidzina<sup>(1)</sup>, I. Tereshko<sup>(1)</sup>, I. Elkin<sup>(2)</sup>, V.P. Red'ko<sup>(1)</sup>, S. Budak<sup>(3)</sup>, C. Muntele<sup>(3)</sup>, D. Ila<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Belarusian-Russian University, Prospect Mira 43, Mogilev, 212005, Belarus

<sup>(2)</sup> KAMA VT' Research and Production Enterprise, Karl Liebknecht Str 3a, Mogilev, 212000, Belarus

<sup>(3)</sup> Center for Irradiation of Materials, Alabama A&M University, Normal, AL 35762-1447 USA

The effects of the low energy ions to induce the nucleation of nanoscale crystals on the surface of a silica nano-layer containing low concentrations of Au were used in this work.  $\text{SiO}_2+\text{Au}$  films on  $\text{SiO}_2$  substrates were produced by IBAD. The thicknesses of the films and Au concentration were measured by Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS). Samples were exposed to low-energy ion irradiation in glow-discharge plasma of residual gases. The ion energy depends on the voltage in the plasma generator and did not exceed 3 keV. The temperature in the chamber was controlled during the irradiation process and did not exceed 323 K.

The formation of Au nanoclusters after low-energy ion irradiation was studied by Optical Absorption Spectrometry (OAS). Electromagnetic Mie theory and effective media theory were used to study average size of particles.