

Ag 离子注入非晶 SiO₂ 的光学吸收、拉曼谱和透射电镜研究*

刘向绯¹⁾ 蒋昌忠^{1)†} 任 峰¹⁾ 付 强¹⁾²⁾

¹⁾ 武汉大学物理科学与技术学院, 武汉 430072)

²⁾ 武汉大学电子显微镜中心, 武汉 430072)

(2005 年 2 月 4 日收到, 2005 年 3 月 22 日收到修改稿)

能量为 200keV 的 Ag 离子, 以 1×10^{16} , 5×10^{16} , 1×10^{17} cm⁻² 的剂量分别注入到非晶 SiO₂ 玻璃, 光学吸收谱显示注入剂量为 1×10^{16} cm⁻² 的样品的光吸收谱为洛伦兹曲线, 与 Mie 理论模拟的曲线形状一致, 注入剂量较大的 5×10^{16} , 1×10^{17} cm⁻² 的谱线共振吸收增强, 峰位红移并出现伴峰. 透射电镜观察分析表明, 注入剂量不同的样品中形成的纳米颗粒的大小、形状、分布都不同, 注入剂量较大的还会产生明显的表面溅射效应, 这些因素都会影响共振吸收的峰形、峰位和峰强. 当注入剂量达到 1×10^{17} cm⁻² 时, Ag 纳米颗粒内部可能还形成了杂质团簇.

关键词: 离子注入, 纳米颗粒, 共振吸收, 红移

PACC: 0765E, 4270C

1. 引 言

金属纳米颗粒复合材料是一种新型的非线性光学功能材料, 具有较大的光学三阶非线性极化率和超快时间响应特性, 在光开关和光计算机等重要领域具有广阔的应用前景, 其中 Au, Ag, Cu, Sn, Sb 等金属纳米颗粒复合材料已引起国内外广泛的研究兴趣^[1-3]. 由于离子注入不受被注入样品固溶度的影响, 注入金属元素在基体中会因为扩散而成核, 并在一定条件下生长为纳米颗粒, 所以离子注入法特别适合在样品表面附近形成过饱和固溶体. 同时该法具有注入的元素可以任意选取, 注入或添加元素时不受温度的限制, 可以在高温、室温、低温下进行, 可精确控制掺杂浓度和深度等优点. 金属离子注入玻璃后形成纳米晶体, 其大小和密度在衬底中的分布随深度而变化, 这些纳米晶体决定吸收带的光学特性. 处于外场中的微颗粒对外场有吸收和散射作用, 场强随入射到介质表面的距离呈指数衰减趋势, 衰减系数与金属颗粒的体积因子成正比, 因此介质中纳米颗粒的形成会使样品的光学透射率在一定波

长范围降低, 并且由于表面等离子体共振(Plasma Resonance)会形成很强的吸收峰. 在金属纳米颗粒表面等离子体共振吸收研究中发现, 其共振频率与注入元素颗粒的大小、形状、组分、分布、体积因子及基底介电材料性质等因素有关. 本文结合对 Ag 注入玻璃样品的透射电镜观察和光学共振吸收谱及拉曼光谱分析, 研究了不同注入剂量对形成纳米颗粒的大小、形态、分布、微结构的差异及对复合材料光学性质的影响.

2. 实验过程

注入样品所用的基片是经过严格抛光的石英玻璃片. 注入前利用 Trim 程序对注入过程进行模拟, 离子注入能量为 200keV, 束流为 $2.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 注入剂量分别为 1×10^{16} , 5×10^{16} , 1×10^{17} cm⁻². 采用日本电子(JEOL)公司生产的 JEM 2010(HT)电镜观察和分析纳米颗粒的形貌和结构, 得到样品的截面、平面明场像和选区电子衍射像等, 电镜工作电压为 200 kV. 用紫外可见近红外光度计 UV-VIS-NIR Spectrophotometer Cary 5000 测量了样品的紫外可见

* 国家自然科学基金(批准号 10005005, 10375044)和教育部重点基金(批准号 104122)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: czjiang@whu.edu.cn

吸收光谱,扫描范围 800—200 nm,间隔 1 nm,每次测量都以未注入的石英玻璃基片作为参考,扣除背底,故测量结果显示的是注入元素的影响.样品的拉曼光谱测量采用英国 Renishaw 公司生产的 RM-1000 激光共聚焦拉曼光谱仪(Confocal Raman Microspectroscopy).所用的 Ar⁺激光功率为 20 mW,激发波长为 514.5 nm,照到样品上的功率约为 2 mW,狭缝宽 50 μm,扫描范围为 80—2000 cm⁻¹.

3. 实验结果与分析

图 1 分别是未注入的 a-SiO₂ 衬底以及注入剂量为 5 × 10¹⁶ 和 1 × 10¹⁷ cm⁻² 样品的拉曼光谱.图中显示未注入的 a-SiO₂ 衬底的拉曼谱出现了两个特征谱峰 D₁(492 cm⁻¹)和 D₂(605 cm⁻¹),及另外的 464 cm⁻¹,799 cm⁻¹,1054 cm⁻¹ 谱峰.比较分析可知,注入剂量为 1 × 10¹⁷ cm⁻² 样品的拉曼谱在 1579 cm⁻¹ 处出现一个新峰,这对应的是 O₂ 的振动基频^[4].这可能是由于大剂量载能 Ag 离子的辐照,导致了衬底中的部分 Si-O 键被破坏,产生了间隙氧原子及空位缺陷,间隙氧原子扩散聚集形成了氧分子.并且由于辐照在样品浅表层内产生了大量的缺陷,改变了该区材料的微结构,使得样品 a-SiO₂ 衬底的网络模^[4]799 cm⁻¹ 几乎消失.另外,注入剂量为 5 × 10¹⁶ cm⁻² 样品的拉曼谱在 1025 cm⁻¹ 处峰强很大,这是由于纳米颗粒表面局域电磁场增强造成的表面增强拉曼散射(SERS)^[5]引起的.

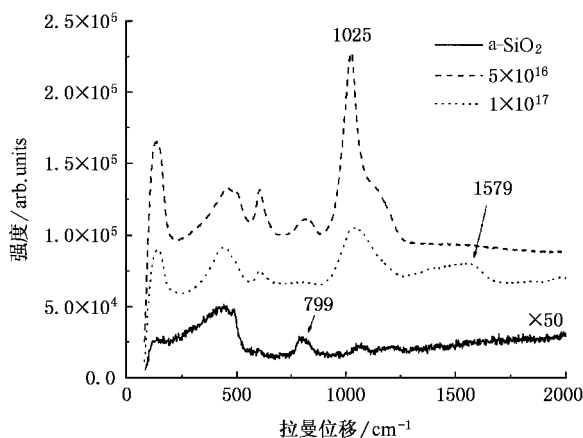


图 1 未注入离子的 a-SiO₂ 衬底以及注入剂量为(5 × 10¹⁶, 1 × 10¹⁷) cm⁻² 样品的拉曼光谱

10¹⁶, 1 × 10¹⁷) cm⁻² 样品的光吸收谱.实验曲线在 250 nm 以下区域吸收增强是由离子注入过程中产生的大量缺陷引起^[6].由图中看出,注入剂量为 1 × 10¹⁶ cm⁻² 的样品共振吸收峰在波长为 407 nm 处,与运用 Mie 理论模拟的曲线一致^[7].说明该剂量下样品中形成的 Ag 颗粒尺寸较小,颗粒的体积浓度较低,颗粒之间的相互作用可以忽略.

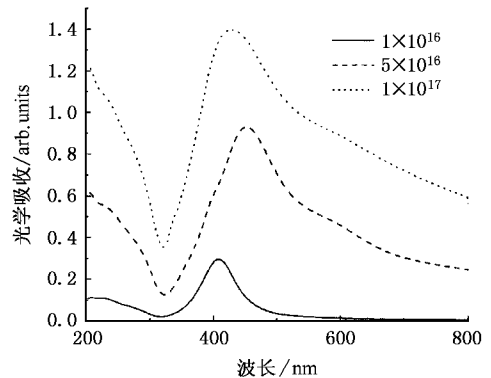


图 2 不同剂量 Ag 离子注入 SiO₂ 玻璃的光学吸收谱

注入剂量为 5 × 10¹⁶, 1 × 10¹⁷ cm⁻² 的样品吸收谱强度明显增强,并出现伴峰,且峰位较注入剂量为 1 × 10¹⁶ cm⁻² 样品的吸收峰发生了明显红移,分别为 452 nm 和 428 nm.由实验得知,随着注入剂量增加,样品中纳米颗粒的尺寸也在变大,体积因子增大,吸收增强.根据 Mie 理论,峰强对应的消光系数由下式决定:

$$k = c n_d^3 p / \lambda \epsilon_2, \quad (1)$$

其中, c 是光速, n_d 是衬底的折射率, p 是体积因子, ϵ_2 是介电常数的虚部^[7].由(1)式可知峰强的变化与体积因子和 ϵ_2 有关.理论显示被极子散射的电场与 $(R/d)^{L+1}$ 成比例,这里 R 是颗粒的半径, d 是颗粒之间的距离, L 表示多极子($L=1$ 表示偶极子, $L=2$ 表示四极子).当颗粒的尺寸增大,颗粒之间的间距减小时,需考虑高阶极化引起的共振吸收以及极子之间的相互作用,这些极子之间的相互作用导致等离子体共振频率红移并出现伴峰^[8].

根据 Maxwell-Garnett 有效媒质理论可知^[9],金属纳米颗粒的共振吸收频率 ω_s 为:

$$\epsilon(\omega_s) = -\epsilon_m(2+p)(1-P), \quad (2)$$

由(2)式可知, p 增大共振频率红移,但是 M-G 理论仅考虑了体积因子对 ω_s 的影响,忽略了颗粒之间的相互作用对 ω_s 的影响.同时,当纳米颗粒不是球形时,等离子体共振吸收峰也会红移^[7].从图 1

图 2 是实验测得的注入剂量为(1 × 10¹⁶, 5 ×

中注入剂量为 5×10^{16} , $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 的光吸收曲线比较来看, 注入剂量为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 的吸收比注入剂量为 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 的强, 这是体积因子增大带来的结果, 但峰位的红移却小些, 因此这里不但要考虑体积因子, 还要考虑相互作用及纳米颗粒的形态分布等因素, 对峰位的影响. 下面的工作是通过透射电镜观察分析, 探讨样品中纳米颗粒的大小、形态、分布的成因及其对光吸收谱的影响.

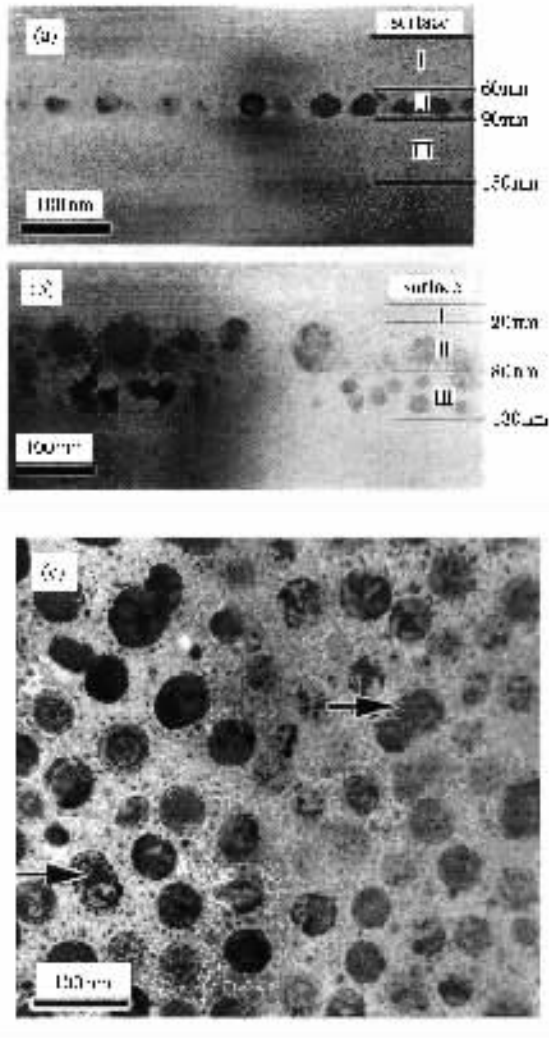


图 3 注入剂量为 (a) $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 样品的截面 (b) $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 样品的截面和 (c) 平面明场像

图 3(a) 是注入剂量为 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 的样品截面明场像, 从图 3(a) 可以看出, 颗粒的分布大致分三个区 (如图). II 区内有大的纳米颗粒分布, 该区域可认为是在投影射程附近, 由于此处注入离子的浓度最大因而生长的颗粒尺寸最大. 此区的纳米颗粒几乎分布在同一层, 许多颗粒呈椭圆形, 长轴与颗粒分布平面平行. 因为离子注入过程中, 小颗粒的成

核首先发生在势能低的地方, 如晶体缺陷, 当后注入的原子聚集在核的周围, 核就开始长大, 同时颗粒周围非晶 SiO_2 密度增加. 载能重离子注入导致 SiO_2 网络被破坏, 使得颗粒周围的势场不对称, 由于这些压力的不对称以及 Ag 离子浓度沿深度方向分布不均匀, 使得那些纳米颗粒生长为非球形并使得纳米晶体的晶格被扭曲^[10]. 椭圆形纳米颗粒与球形纳米颗粒相比, 其在外电磁场中的极化要强些, 极子间的相互作用要大些, 另外表面电荷密度分布也会不同, 这些因素都可能导致共振吸收峰红移. I 区颗粒尺寸大于 III 区, 这是因为载能 Ag 离子注入 SiO_2 样品时会在 I 区形成大量点缺陷和缺陷团簇, 而这些缺陷成为捕获因碰撞而损失了能量的 Ag 离子的有效位置, 使离子浓度增加, 因而 Ag 离子在此成核并生长^[11, 12]. 另外, 大剂量离子注入引起的碰撞级联产生的大量热量也能促进颗粒的生长.

图 3(b) 是注入剂量为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 样品的截面明场像 (c) 是样品的平面明场像. 从图 3(b) 可以看出, 颗粒的分布大致也分为三个区 (如图). II 区内有较大的纳米颗粒, 呈大致球形, 也几乎分布在同一层, 颗粒的平均尺寸 (不包含与 I 区类似的小颗粒) 比注入剂量为 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 样品 II 区内的大. 从颗粒的分布和大小来看, 这些大的纳米颗粒应该是在前者的基础上长大的. 那些巨大的颗粒有可能是原来较大的纳米颗粒吸收小颗粒长大的, 也不排除原相邻的较大纳米颗粒长大后合二为一的可能. 图 3(c) 中箭头指出了两个颗粒合并的初始阶段. 由于注入离子能量较高, 束流较大, 大剂量离子注入会导致样品表层温升较高, 后一阶段的退火可促进纳米颗粒的合并生长, 使其形状向球形转变. I 区内有许多直径在 2 nm 以下的小颗粒, 分布相对均匀, 而 III 区内颗粒尺寸明显比 I 区大. 这是由于大剂量载能重离子的注入, 会将样品表层部分溅射掉, 导致了投影射程向衬底内移动, 使 III 区内离子浓度增加从而形成了较大的颗粒.

图 3(b) (c) 都显示, 许多 Ag 纳米颗粒内部有杂质团簇. 在颗粒的生长过程中, 这些纳米颗粒会受到注入 Ag 粒子的辐照而产生缺陷, 并且被注入 Ag 离子打出的二次离子 (如硅和氧) 也会撞入纳米颗粒中, 这些离子或原子停留在颗粒内部形成杂质点缺陷, 离子注入产生的热会使大量杂质点缺陷团聚形成团簇. 该杂质团簇可能是非晶的二氧化硅或硅. 根据以上分析可知, 由于注入剂量更大, 纳米颗

粒体积因子也更大,形成的纳米颗粒分布更宽,导致图2中注入剂量为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 样品的光吸收谱吸收更强,峰值更大,峰形更宽.

4. 结 论

注入剂量的大小对基底中形成的金属纳米颗粒的大小、形态、分布有较大的影响.透射电镜观察表明, μAg 离子注入 $\alpha\text{-SiO}_2$ 玻璃形成了大致球形的纳米颗粒,颗粒尺寸随注入剂量的增大而增大.较小注

入剂量下样品中形成的纳米颗粒尺寸较小,颗粒的体积浓度较低,颗粒之间的相互作用可以忽略.随着注入剂量的增加,颗粒尺寸增大,颗粒间的相互作用产生多极极化,吸收谱出现伴峰.同时,颗粒的体积因子也急剧增加,使吸收峰红移.另外,颗粒的非球形形状,颗粒的大小及分布不均匀,颗粒的表面电荷密度分布不均匀,颗粒与介质界面处介电函数的变化等,这些因素的共同作用也可能导致共振吸收频率红移和峰形变宽.

-
- [1] Zhang L, Jiang C Z, Ren F *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2910 (in Chinese) [张 丽、蒋昌忠、任 峰 等 2004 物理学报 **53** 2910]
- [2] Roiz J, Oliver A, Muñoz E *et al* 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 1783
- [3] Miotello A 2001 *Phys. Rev. B* **63** 075409
- [4] Chen G X 2001 *Raman and Brillouin Scattering* (Beijing : Science Press) P141 269 (in Chinese) [程光照 2001 拉曼-布里渊散射 (北京 科学出版社) 第 141 269]
- [5] Chen C Y and Burstein E 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 1287
- [6] Anderson T S, Magruder R H, Wittig J E *et al* 2000 *Nucl. Instr. and Meth. B* **171** 401
- [7] Jiang C Z, Shong L, Ren F *et al* 2004 *Journal of Wuhan University* **50** 43 (in Chinese) [蒋昌忠、宋 亮、任 峰 等 2004 武汉大学学报 **50** 43]
- [8] Chakraborty P 1998 *J. Mater. Sci.* **33** 2235
- [9] Maxwell-Garnett J C 1904 *Philos. R. Soc. London A* **203** 385
- [10] Ren F, Jiang C Z, Zhang L *et al* 2004 *Micron.* **35** 489
- [11] Jiang C Z, Ren F, Zhang L *et al* 2003 *Nucl. Phys. Rev.* **20** (3) 201 (in Chinese) [蒋昌忠、任 峰、张 丽 等 2003 原子核物理评论 **20**(3) 201]
- [12] Liu Z X, Li H, Feng X D *et al* 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 1913

Optical absorption , Raman spectra and TEM study of Ag nanoparticles formed by ion implantation into a-SiO₂ *

Liu Xiang-Fei¹⁾ Jiang Chang-Zhong^{1)†} Ren Feng¹⁾ Fu Qiang^{1)‡}

¹⁾(Department of Physics , Wuhan University , Wuhan 430072 , China)

²⁾(Center for Electron Microscopy , Wuhan University , Wuhan 430072 , China)

(Received 4 February 2005 ; revised manuscript received 22 March 2005)

Abstract

Silver nanoparticles are formed by ion implantation into amorphous silica matrix at 200 keV at room temperature with doses of 1×10^{16} , 5×10^{16} and 1×10^{17} cm⁻². The sizes ,distributions and shapes of the silver nanoparticles in the samples were obtained by transmission electron microscopy , which is greatly influenced by the dose. The effect of size distribution and shape of the silver nanoparticles to the optical resonant absorption peak is been discussed. Optical absorption spectra of samples implanted with 5×10^{16} and 1×10^{17} Ag⁺ cm⁻² showed absorption peaks shifted to red , the intensity of absorption peak increased and shoulder peaks appeared , compared with the absorption spectra of the sample implanted with 1×10^{16} Ag cm⁻². The red-shift of absorption peaks and the appearance of shoulder peaks are due to the increasing volume factor and the multipolar plasmon induced by the interaction of nanoparticles , respectively. Raman scattering spectroscopy indicates that there are many defects in the high-dose implanted samples. Nanocavities in the large Ag nanoparticles are discovered in the sample with the dose of 1×10^{17} cm⁻² possibly due to the aggregation of implant-induced silicon and oxygen atoms in Ag nanoparticles.

Keywords : ion implantation , nanoparticles , optical absorption , red shift

PACC : 0765E , 4270C

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10005005 and 10375044) , and the Research Foundation Ministry of Education of China (Grant No. 104122).

† Corresponding author. E-mail : czjiang@mhu.edu.cn