

惰性气体离子注入铝镁尖晶石合成金属 纳米颗粒的探索^{*}

杨义涛^{1)2)†} 张崇宏¹⁾ 周丽宏¹⁾²⁾ 李炳生¹⁾²⁾ 张丽卿¹⁾

1) (中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

2) (中国科学院研究生院, 北京 100049)

(2008 年 2 月 23 日收到 2008 年 6 月 23 日收到修改稿)

实验在表面蒸镀了金属(Cu, Au)薄膜的尖晶石(MgAl_2O_4)样品中注入惰性气体离子(Ar, He), 随后对注入样品进行了退火处理. 在紫外可见光谱上观察到了由于金属纳米颗粒存在引起的较强的表面等离子体共振吸收峰, 提供了材料中金属纳米颗粒形成的证据. 采用这种方法在材料中引入金属纳米颗粒, 发现影响金属纳米颗粒形成的因素除了退火温度外, 金属薄膜厚度的影响不可忽略.

关键词: 金属纳米颗粒, 离子注入, 惰性气体离子, 紫外可见光谱

PACC: 6170T, 8116, 6610G, 3320K

1. 引言

绝缘体材料中掺入纳米尺度的金属颗粒形成的复合材料, 其非线性光学性能有较大的改善, 比如可使其在可见光区域表面共振频率处的三阶非线性光学响应达到皮秒量级, 这对研制具有持续时间短、高脉冲重复频率光信号的全光转换器件具有重要意义^[1-3]. 早期在材料中引入金属纳米颗粒主要采用金属离子直接注入^[4-6], 随着对这个领域研究的不断深入, 现在发展了溶胶-凝胶法^[7,8]、磁控溅射法^[9]以及脉冲激光沉积法^[10]等. 经过多年的研究, 人们对材料中金属纳米颗粒引起材料宏观性能改善的机理以及应用方面已有了相当深入的了解^[1], 但是采用上述诸多方法在材料中引入金属纳米颗粒的均匀性以及尺寸可控性方面仍有待进一步改善.

我们研究组和前人的研究结果表明^[11,12], 利用离子加速器将一定剂量的惰性气体离子注入材料后, 经过适当温度的退火处理, 会在材料近表面附近形成一些特殊的缺陷——高密度纳米尺寸的微空腔埋层, 并且在某些条件下这类纳米空腔呈现一些特殊的组合, 如在某些低指数面上形成纳米空腔的盘

状集团, 或者纳米空腔的长程有序排布. 由于这些纳米空腔具备强的俘获金属杂质的能力, 因此, 在预先引入纳米空腔的材料中通过金属原子的扩散可以形成金属纳米颗粒. 这种方法的特点在于避免了金属离子直接注入在样品近表区域引入高浓度的损伤, 同时可以通过其他实验参数(比如温度等)的控制达到对金属颗粒的调节.

基于上述思路, 本文通过在尖晶石(MgAl_2O_4)中注入惰性气体离子(Ar, He), 并经过适当温度的退火, 在其近表面附近引入金属原子的俘获中心, 随后以热扩散的形式在材料近表面区域引入金属(Cu, Au)原子, 以此在尖晶石中合成金属纳米颗粒埋层.

2. 实 验

首先采用磁控溅射方法在厚度为 0.5 mm 单面抛光的铝镁尖晶石(MgAl_2O_4 (110))样品表面镀一层厚度为 30 nm 的金属铜(Cu), 然后进行 110 keV 的 Ar 离子注入, 为了避免尖晶石样品近表面区域非晶化, 选择在高温下注入, 注入时靶托的温度为 300℃, 注入剂量为 1×10^{17} ions/cm². 注入时样品表面倾斜 7° 以避免沟道注入. 注入后发现样品表面的 Cu 被溅

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 50575124)和中国科学院“西部之光”人才培养计划资助的课题.

[†] E-mail: yangyt@impcas.ac.cn

射.为了减少样品表面镀的金属薄膜被大量溅射,另一个实验中在尖晶石表面镀了相同厚度的一层金(Au),采用较轻的 He 离子注入,注入能量选择 20 keV,剂量为 8×10^{15} ions/cm².由于注入 He 的剂量不高,因此,He 的注入在室温(RT)下进行.随后对两组(Ar 离子注入和 He 离子注入)注入后的样品在真空条件下进行等时恒温退火,退火温区为 400—1000℃,温度间隔为 100℃,退火时间均为 1 h.最后使用紫外可见光谱仪(PerkinElmer Lambda 900,波长

精度 ± 0.08 nm,吸收强度精度 ± 0.003)对样品进行了测试.

3. 结 果

图 1(a)和(b)分别给出了 Ar 离子和 He 离子注入样品在未退火以及不同温度退火后的紫外可见吸收光谱的结果.

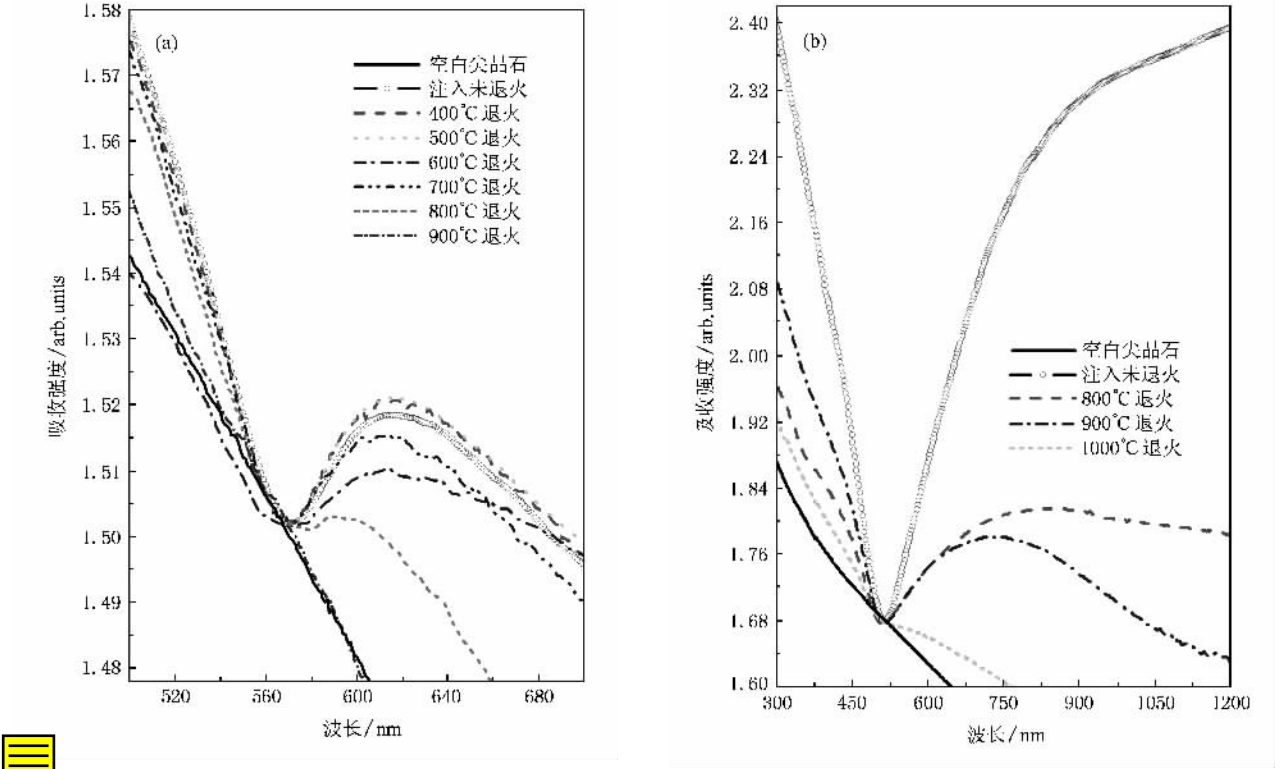


图 1 (a) 110 keV Ar 离子在剂量为 1×10^{17} ions/cm² 下注入镀 Cu 和(b) 20 keV He 离子在剂量为 8×10^{15} ions/cm² 下注入镀 Au 的样品在未退火和经不同温度退火后的紫外可见吸收光谱,同时将空白尖晶石样品的吸收曲线分别示于图中以示对比

从图 1 可以看出：

1) Ar 离子注入样品,在注入后未退火情形下,在 615 nm 处观察到了明显的吸收峰.在 400—500℃退火温度范围内,吸收峰与注入后未退火时相比较没有明显变化.从 600℃开始,吸收峰的形状和吸收强度随退火温度升高开始发生变化,800℃时看到吸收强度明显减弱,到 900℃时,吸收峰完全消失.

2) He 离子注入样品,在注入后未退火情形下,并没有出现明显的吸收峰,代之以较宽的吸收带,随退火温度升高,这个吸收带的吸收强度开始逐渐变弱.当退火温度达到 900℃时,在 746 nm 处看到了明

显的吸收峰.随着退火温度进一步升高,吸收峰的吸收强度明显减弱.

根据光谱上吸收峰的位置和其半高宽,可以用下式来估算材料中颗粒的尺寸^[13]：

$$D = 2v_F/\Delta\omega_{1/2}$$
$$= \frac{v_F}{\pi c} \frac{\lambda_{\max}^2}{\Delta\lambda_{1/2}},$$

D 为颗粒的直径, v_F 是金属费米能级处的电子速度, c 是光速, $\lambda_{\max}$ 是吸收峰峰值处对应的波长, $\Delta\lambda_{1/2}$ 是吸收峰的半高宽.估算的尖晶石中 Cu 和 Au 颗粒的直径如表 1 所示.

表 1 Ar 离子注入和 He 离子注入两组样品在不同退火温度下在紫外可见吸收光谱中吸收峰的位置、吸收强度以及估算的金属颗粒的尺寸

	退火温度	吸收峰位	吸收强度	颗粒直径
	/℃	/nm		/nm
Ar 离子 注入样品	400	610	0.020	8.4
	500	613	0.021	8.6
	600	612	0.008	9.9
	700	614	0.012	11.3
	800	588	0.005	22.8
He 离子 注入样品	800	845	0.139	1.2
	900	746	0.103	2.4

图 2 给出了 Ar 离子注入样品中形成的金属颗粒的直径和其吸收强度随退火温度变化的关系。可以看到颗粒尺寸随退火温度升高而增大,在 700—800℃ 温度范围内增幅最为明显。

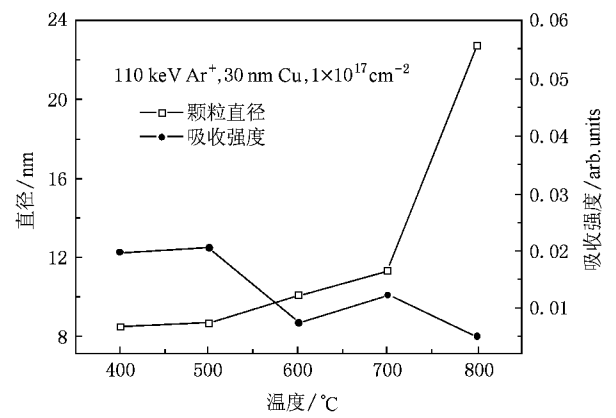


图 2 Ar 离子注入样品的吸收强度和估算的颗粒的尺寸随退火温度的变化关系

4. 讨 论

绝缘基体材料中引入的金属颗粒,当其尺寸远小于光入射时的波长时,根据米氏理论(Mie theory)可依据下式来计算材料的吸收系数^[14]:

$$\alpha = \frac{18\pi Q n_0^3}{\lambda} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2n_0^2)^2 + \epsilon_2^2},$$

α 是材料的吸收系数, Q 是金属颗粒所占的体积分数, n_0 是基底材料的折射率, ϵ_1 和 ϵ_2 分别是金属块材介电常数的实部和虚部。上式适用的范围是当金属颗粒所占体积分数 $Q \ll 1$, 且颗粒直径(D)和入射光的波长(λ)满足 $D/\lambda < 1/20$, 同时形成的颗粒之间没有相互的接触,即形成的颗粒在光学上是相互‘孤

立’的^[2]。当 $\epsilon_1 + 2n_0^2 = 0$ 时,材料的吸收系数 α 具有最大值,这时在吸收光谱上对应的吸收峰称作表面等离子体共振(surface plasmon resonance, SPR)吸收峰。

采用吸收光谱对含有金属颗粒的绝缘材料的吸收性能进行研究时,当颗粒的尺寸在 $< 10\text{ nm}$ 范围内时,在紫外可见光谱上可引起较强的吸收^[1],形成的颗粒尺寸超出这个范围越远,在光谱上引起的吸收就越弱甚至消失。这是因为当颗粒尺寸比绝缘材料中导带电子的自由程小很多时,量子限域效应(quantum confinement effect)才会变得显著起来^[1]。图 2 中样品的吸收强度和估算的颗粒的尺寸随退火温度变化的关系也说明了这一点。

在 Ar 离子注入的样品中,注入未退火和 400—500℃ 温度范围内 SPR 吸收峰强度没有明显的变化,对应颗粒的尺寸也没有发生太大变化,这时颗粒的平均直径估计在 8.4 (400℃)—8.6 nm (500℃) 的范围内。在 700℃ 时颗粒的平均直径估计为 11.3 nm,落在这个尺寸范围的边缘,所以吸收峰强度和小尺寸颗粒的相比较变化还不是太大,但是到 800℃ 时颗粒的直径估计值增大为 22.8 nm,超出这个范围很远,这时 SPR 吸收峰的吸收强度明显减弱。900℃ 退火后,在紫外可见光谱上相应波长范围内没有观察到 SPR 吸收峰,但是从图 2 金属颗粒随退火温度变化的趋势推测,此时形成的颗粒的尺寸至少大于 22.8 nm。虽然在 600℃ 时估算的金属颗粒的尺寸比 700℃ 的小,而实验测得的样品的吸收强度 600℃ 的却略低于 700℃ 的样品,但是从总体上看,吸收强度在实验测量的误差范围内(吸收强度的精确度 ± 0.003),随颗粒尺寸的增大而逐渐减弱。

He 离子注入的样品,根据 SPR 吸收峰估算形成的金属颗粒尺寸较小(800℃ 退火的 Au 颗粒直径为 1.2 nm,900℃ 退火的 Au 颗粒直径为 2.4 nm),但其 SPR 吸收峰的强度和 Cu 组样品相比较高出几乎一个数量级(如表 1 所示)。形成的 Au 颗粒和形成的 Cu 颗粒相比较,其尺寸较小,导致其 SPR 吸收峰有所展宽^[14]。

采用这种方法在 Ar 离子注入样品中,注入未退火情形下就看到了 SPR 吸收峰,He 离子注入样品在退火温度达到 900℃ 时才有比较明显的 SPR 吸收峰出现。这可能主要是因为采用 Ar 离子注入和采用 He 离子注入相比较在尖晶石样品近表面区域产生更多的缺陷(比如,间隙原子,空位等),而过多间隙

原子的存在会促进金属原子的扩散,同时空位的存在也有利于金属颗粒的形核^[15].其次,注入后未退火时样品表面金属薄膜厚度的不同可能也是引起上述差异的主要原因.

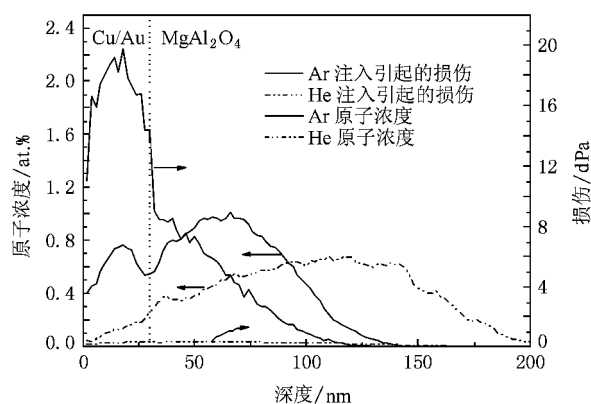


图3 利用 SRIM2006 估算得到的表面蒸镀 Cu 的尖晶石 (MgAl_2O_4) 中 Ar 离子的浓度及晶格损伤随深度的分布

为进一步讨论这个问题,图3给出了采用 TRIM 2006^[16]估算得到注入的 Ar, He 离子浓度(用原子浓度的百分含量表示, at. %)和对应的损伤程度(用 dpa, 即 displacement per atom, 基体原子的平均离位次数表示)随深度的分布. 可以看到 Ar 离子注入引起的损伤主要集中在表面金属层, 但是在尖晶石近表面区域仍然有相当水平的损伤存在, 而 He 离子注入在尖晶石近表面区域形成的损伤和 Ar 离子注入的相比较小到可以忽略. Ar 离子注入后, 其浓度的最大值在尖晶石样品表面以下约 32 nm 处, 而 He 离子注入后, 其浓度的最大值在尖晶石样品表面以下约 88 nm 处, 这个深度约是 Ar 的 2.75 倍. 由于 Ar 离子注入在尖晶石近表面区域形成了大量的缺陷(主要是由弹性碰撞引起的空位、空位集团(包括纳米空腔)以及自间隙子集团), 同时其注入是在高温(300℃)下进行的, 这就大大增加了尤其空位型缺陷俘获由扩散引入的金属 Cu 原子的概率, 而 Ar 离子浓度的分布也位于较浅的表层区域, 高温下 Ar 的释

放为 Cu 的继续俘获提供了更多的俘获中心. He 离子注入的样品由于注入在近表面区域引起的损伤很小, 因此其俘获中心主要是高温下 He 释放后留下的空位, 由于这个俘获中心主要位于尖晶石表面以下约 88 nm 处, 因此, Au 靠热扩散达到这个俘获中心富集的区域就需要更高的退火温度.

在注 He 样品中, He 注入未退火后观测到的是一个较宽的吸收带. 这个宽的吸收带是样品表面 Au 薄膜吸收引起的^[17]. 而在 Ar 离子注入后的样品中观察到的是吸收峰而不是吸收带, 说明 Ar 离子注入后的样品表面的 Cu 薄膜很薄, 其在光谱上引起的吸收强度要弱于样品近表面区域形成的 Cu 颗粒引起的吸收. 随着退火温度不断升高, 样品表面的 Au 原子不断的向样品内部扩散, 同时表面 Au 薄膜的厚度也在减小, 因此, 其在光谱上引起的吸收也在逐渐减弱. 退火温度达到 800℃ 时, 在吸收光谱上观察到了较宽的微弱的吸收峰, 但是吸收峰的对称性很差, 这除了是由于形成的金属颗粒很小(估算的颗粒的直径为 1.2 nm)外还应包含样品表面残留的金属薄膜引起的吸收. 900℃ 时观察到的 SPR 吸收峰, 其对称性很好, 说明这时样品表面残留的金属薄膜引起的吸收很小甚至达到可以忽略的程度.

5. 结 论

基于材料内部的晶格缺陷对金属原子具有较强的俘获作用, 我们通过惰性气体 (Ar, He) 离子注入在尖晶石中引入缺陷, 借助随后的退火处理在尖晶石中合成金属 (Cu, Au) 纳米颗粒. 在样品的紫外可见吸收光谱上观察到的强的 SPR 吸收峰, 证实了金属纳米颗粒的形成, 说明用这种方在材料中来引入金属纳米颗粒可行. 从前面的讨论中看到, 在影响金属纳米颗粒形成的因素中, 除退火温度外, 表面金属薄膜厚度的影响不可忽略. 对于一定能量和剂量的惰性气体离子注入, 可以借助对退火温度的控制达到对金属纳米颗粒尺寸的调节.

- [1] Haglund Jr R F 1998 *Mater. Sci. Eng. A* **253** 275
- [2] Patel M K, Nagare B J, Bagul D M, Haram S K, Kothari D C 2005 *Surf. Coat. Technol.* **196** 96
- [3] Zhu B H, Wang F F, Zhang K, Ma G H, Guo L J, Qian S X 2007 *Acta Phys. Sci.* **56** 4024 (in Chinese) 朱宝华、王芳芳、张 琨、马

国宏、郭立俊、钱士雄 2007 *物理学报* **56** 4024]

- [4] Buchal C, Withrow S P, White C W, Poker D B 1994 *Annu. Rev. Mater. Sci.* **24** 125
- [5] Guha S, Wall M, Chase L 1999 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **147** 367

- [6] Shimizu-Iwayama T, Hole D E, Townsend P D 1999 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **147** 350
- [7] De G, Tapfer L, Catalano M, Battaglin G, Gonella F, Mazzoldi P, Haglund Jr R F 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 3820
- [8] Mahnke H E, Zizak I, Schubert-Bischoff P, Koteski V 2008 *Mater. Sci. Eng. B* **149** 200
- [9] Liao H B, Xiao R F, Fu J S, Yu P, Wong G K L, Sheng P 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 1
- [10] Ballesteros J M, Solis J, Serna R, Afonso C N, Petford-Long A K, Osborne D H, Haglund Jr R F 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2791
- [11] Zhang C H, Donnelly S E, Vishnyakov V M, Evans J H 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 6017
- [12] van Veen A, van Huis M A, Fedorov A V, Schut H, Labohm F, Kooi B J, Hosson J Th M De 2002 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **191** 610
- [13] van Huis M A, Fedorov A V, van Vee A, Falub C V, Eijt S W H, Kooi B J, Hosson J Th M De, Hibma T, Zimmerman R L 2002 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **191** 442
- [14] Zimmerman R L, Ila D, Williams E K, Gasic B, Elsamadicy A, Evelyn A L, Poker D B, Hensley D K, Larkin D J 2000 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **166-167** 892
- [15] Liu C L, Lü Y Y, Yin L J 2005 *High Energy Physics and Nuclear Physics* **29** 1107 [刘昌龙、吕依颖、尹立军 2005 高能物理与核物理 **29** 1107]
- [16] Ziegler J F, Biersack J P, Littmark U 1984 *The Stopping and Range of Ions in Solids* (New York: Pergamon Press) Vol. 1
- [17] Kreibitz U, Genzel L 1985 *Surf. Sci.* **156** 678

Synthesis of metallic nanoparticles in spinel via defects induced by the inert-gas-ion implantation^{*}

Yang Yi-Tao^{1)2)†} Zhang Chong-Hong¹⁾ Zhou Li-Hong¹⁾²⁾ Li Bing-Sheng¹⁾²⁾ Zhang Li-Qing¹⁾

1) (Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

2) (Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 23 February 2008; revised manuscript received 23 June 2008)

Abstract

Spinel specimens deposited with a thin heavy metal (Cu, Au) film were implanted with inert-gas-ions and annealed in vacuum subsequently. The surface-plasmon-resonance-absorbance peak corresponding to metallic nanoparticles in the dielectric matrix was observed in the ultraviolet-visible absorbance spectra, indicating metallic nanoparticles were formed in the spinel specimens. The influence of the thickness of the metallic film deposited on the spinel specimen surface on the nanoparticle formation is evident besides the effect of annealing temperature.

Keywords: metal nanoparticle, ion implantation, inert gas ion, ultraviolet-visible spectrometry

PACC: 6170T, 8116, 6610C, 3320K

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10575124), and the West Light Talent Training Program of Chinese Academy of Sciences.

[†] E-mail: yangyt@impcas.ac.cn