

# Cu, Zn离子注入SiO<sub>2</sub>纳米颗粒合成及氧气氛围下的热稳定性研究\*

许蓉<sup>1)</sup> 贾光一<sup>1)</sup> 刘昌龙<sup>1)2)3)†</sup>

1)(天津大学理学院, 天津 300072)

2)(天津市低维功能材料物理与制备技术重点实验室, 天津 300072)

3)(北京师范大学射线束与材料改性教育部重点实验室, 北京 100875)

(2013年11月22日收到; 2014年1月1日收到修改稿)

通过45 keV,  $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 的Cu离子注入SiO<sub>2</sub>基底合成了嵌入式的Cu纳米颗粒, 采用不同剂量的50 keV Zn离子对Cu纳米颗粒进行后续辐照, 详细研究了Zn离子后续辐照对Cu纳米颗粒结构、光学性质的影响及其氧气氛围下的热演变规律. 研究表明, Cu和 $0.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 的Zn离子顺次注入可在SiO<sub>2</sub>基底中形成Cu-Zn合金纳米颗粒, 它们可以在516 nm附近引起独特的表面等离子共振(SPR)吸收峰. 后续O<sub>2</sub>气氛中450 °C退火可以导致Cu-Zn合金纳米颗粒分解, 并在基体中形成了ZnO和Cu纳米颗粒. 研究结果还表明后续Zn离子的辐照可以有效地提高Cu纳米颗粒的抗氧化能力; 同时基体中Cu的存在也会加速Zn向样品表面的扩散, 从而促进了ZnO的形成.

**关键词:** 双离子注入, Cu-Zn合金纳米颗粒, 热稳定性, Zn扩散

**PACS:** 85.40.Ry, 78.67.Bf, 66.10.C-, 61.66.Dk

**DOI:** 10.7498/aps.63.078501

## 1 引言

由于具有独特的线性与非线性光学性质<sup>[1]</sup>, 镶嵌有贵金属(如Au, Ag, Cu等)纳米颗粒的透明绝缘介质(如SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO等)在信息存储<sup>[2]</sup>、光开关<sup>[3]</sup>及生物分子检测<sup>[4]</sup>等诸多领域有着广阔的应用前景, 研究金属纳米颗粒-绝缘体复合材料的合成及其应用已成为纳米技术领域一个极其重要的方向. 在合成该种纳米复合材料的诸多技术中, 离子注入因具有独特的优势而备受关注, 这些优势主要包括: 注入元素浓度不受其在靶材料中的固溶度限制、注入元素的浓度和分布可以通过选择入射离子的剂量和能量来相对精确地调控等<sup>[5,6]</sup>. 采用离子注入, 不仅可以合成特定的单金属纳米颗粒, 还可以通过双金属离子注入在基体材料中合成

二元合金或具有核壳结构的纳米颗粒. 通过调制双金属纳米颗粒的组分或核壳的构成比例, 金属纳米颗粒的介电常数可以连续变化, 从而使得纳米颗粒的表面等离子共振(surface plasmon resonance, SPR)吸收能够在较大范围内按照需求进行调节, 这为调控纳米复合材料提供了广阔的空间<sup>[7]</sup>.

目前, 采用双离子注入已在透明绝缘体材料中合成一系列的复合金属纳米颗粒, 如Au-Ag<sup>[8]</sup>, Pd-Cu<sup>[9]</sup>, Au-Cu<sup>[10]</sup>, Ag-Cu<sup>[11]</sup>和Cu-Zn<sup>[12]</sup>等. 其中Cu-Zn合金因具有独特的抗腐蚀性和催化特性而在工业水处理和除尘方面有广泛应用<sup>[13,14]</sup>, 本实验室曾采用Cu, Zn离子顺次注入无定型SiO<sub>2</sub>并在N<sub>2</sub>气氛下热退火后合成了Cu-Zn合金纳米颗粒<sup>[12]</sup>. 然而Cu, Zn离子的注入条件具有多选择性, Cu和Zn元素的相互作用以及其与基体材料的作用具有复杂性. 此外, 已有实验证明后续退火对注

\* 国家自然科学基金(批准号: 11175129, 11175235)和天津市自然科学基金(批准号: 12JCZDJC26900)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: liuchanglong@tju.edu.cn

入元素的扩散特性及合成的纳米颗粒结构、尺寸等也有显著影响<sup>[9-11]</sup>. 鉴于以上问题, 本文采用 Cu, Zn 离子顺次注入 SiO<sub>2</sub>, 研究了不同 Zn 离子剂量对复合金属纳米颗粒合成的影响及其在氧气氛下的热稳定性.

## 2 实验过程

利用金属蒸汽真空弧 (metal vapor vacuum arc) 离子注入机, 将能量为 45 keV 的 Cu 离子和能量为 50 keV 的 Zn 离子单独或顺次垂直注入到 SiO<sub>2</sub> 中. Cu 离子的剂量固定为  $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ , 而 Zn 离子的剂量分别为  $0.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  和  $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . 通过注入制备了五类样品, 样品的编号及相关的注入条件列于表 1 中. 注入过程中, 离子束流密度控制在  $4.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  左右. SRIM(The Stopping and Range of Ions in Matter)2013 程序模拟结果显示,

在不考虑离子束引起的表面溅射效应的情况下, Cu 和 Zn 离子在 SiO<sub>2</sub> 基体中的平均投影射程  $R_p$  和射程歧离  $\Delta R_p$  基本相同, 分别约为 40 和 13 nm<sup>[15]</sup>. 注入后对样品在氧气气氛下进行了热退火处理, 退火温度从 350 到 550 °C, 间隔温度 100 °C, 退火时间为 1 h.

采用卢瑟福背散射 (RBS) 技术测量了基体中注入 Cu 和 Zn 的原子分布, 分析所用的离子束为 2.02 MeV 的 He 离子, 束斑直径为 0.5 mm, 散射角为 165°. 采用 UV-3600 型双光束紫外-可见 (UV-Vis) 分光光度计测量了样品的光吸收谱; 采用透射电子显微镜 (XTEM, Tecnai G2 F20 S-Twin) 测量了纳米颗粒的结构、尺寸及其空间分布. 采用 X 射线光电能谱仪 (XPS, PHI1600-ESCA) 对样品表面的元素价态进行了表征, 射线源为 Mg K $\alpha$  射线 ( $h\nu = 1253.6 \text{ eV}$ ), 价态分析以 C 1s 的结合能 284.6 eV 为基准.

表 1 样品编号和注入参数

样品 编号	预注入		后注入	
	离子种类	剂量/ $10^{17}\text{cm}^{-2}$	离子种类	剂量/ $10^{17}\text{cm}^{-2}$
Cu	Cu	1.0	—	—
5Zn	Zn	0.5	—	—
10Zn	Zn	1.0	—	—
Cu+5Zn	Cu	1.0	Zn	0.5
Cu+10Zn	Cu	1.0	Zn	1.0

## 3 实验结果与讨论

对低能重离子注入的情况, 严重的表面溅射会导致近表面的注入元素呈现非对称分布<sup>[16]</sup>, 而注入元素的深度分布又会显著地影响合成纳米颗粒的结构、尺寸及空间分布等. 因此, 理论上模拟和实验上分析注入离子在基体材料中的深度分布是十分必要的. 考虑到离子注入引起的表面溅射效应, 在基体材料中注入元素浓度  $G(z)$ , 随深度分布可表示为<sup>[17]</sup>

$$G(z) = \frac{N}{2Y} \left( \operatorname{erf} \left( \frac{z - R_p + \Phi Y/N}{\sqrt{2} \cdot \Delta R_p} \right) - \operatorname{erf} \left( \frac{z - R_p}{\sqrt{2} \cdot \Delta R_p} \right) \right), \quad (1)$$

式中,  $z$  为相对于即时表面的深度,  $N$  是靶材料原子密度,  $Y$  是溅射产额,  $\Phi$  是离子注入剂量,  $R_p$  和

$\Delta R_p$  分别是离子的投影射程和射程歧离, “erf( )” 为误差函数. 利用 SRIM 2013 模拟程序<sup>[15]</sup> 模拟计算得到的 Cu 和 Zn 离子的  $R_p$ 、 $\Delta R_p$  (约为 40 和 13 nm) 和  $Y$  值 (约 4 atoms/ion), 并注意到后续 Zn 离子注入引起的样品表面层的溅射厚度  $d = \Phi \times Y/N$ , 由 (1) 式可以计算得到不同注入条件下 SiO<sub>2</sub> 基体中 Cu 和 Zn 原子浓度随深度的分布, 计算结果如图 1 所示. 从图中可以看出, 在低能注入条件下, 由于严重的表面溅射, 不仅单注入的 Cu 或 Zn 原子的分布不再呈现高斯分布, 注入原子分布的峰位向样品表面移动, 而且后续离子的注入也会影响预注入原子的分布及其保存量. 当 Zn 离子注入剂量为  $0.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  时, Cu 和 Zn 元素分布仍有很宽的重叠范围 (见图 1(b)). 但当 Zn 离子的注入剂量增大到  $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  时, 大部分 Cu 原子被溅射掉, 基底中以 Zn 为主 (见图 1(c)). 需要指出的是, 由于计算中没有考虑后续 Zn 离子注入对 Cu 原子的前冲效应以及离子束注入加热引起的原子热扩散

效应, 因此在 Cu 和 Zn 离子顺次注入情况下, 计算得到的 Cu 原子的分布及其保存量会与实际情况略有不同.

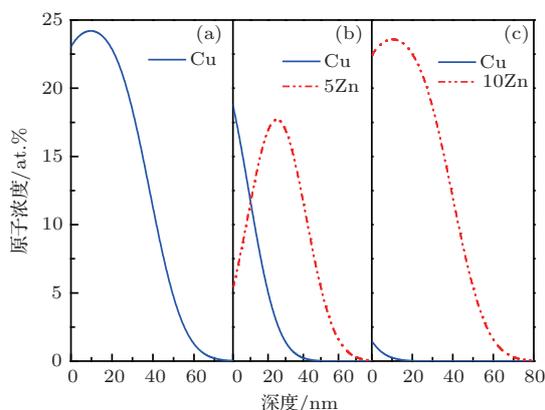


图1 利用(1)式计算得到的(a) Cu, (b) Cu+5Zn和(c) Cu+10Zn样品中注入Cu和Zn原子浓度随深度的分布

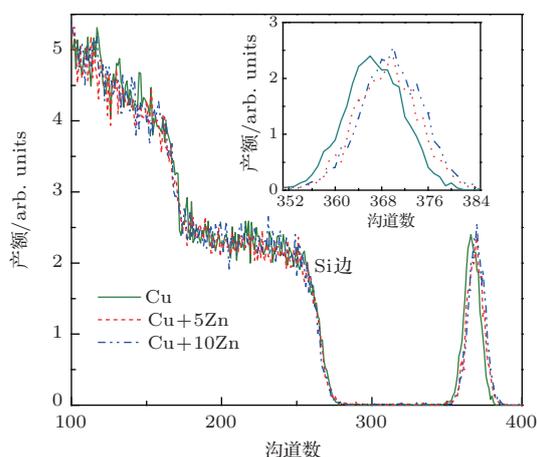


图2 (网刊彩色) Cu, Cu+5Zn和Cu+10Zn样品上测量得到的RBS谱(插图所示为Cu和Zn背散射峰的局部放大图)

图2给出了Cu, Cu+5Zn和Cu+10Zn样品上测量得到的RBS谱. 从图中可以看到, Cu样品的RBS谱在350—380沟道数范围内出现了一个峰, 对应于Cu原子引起的背散射峰. 对于Cu+5Zn样品, 大沟道范围内出现的背散射峰向高沟道数略有移动. 由于注入的Cu和Zn元素不仅深度分布重叠且具有相近的原子质量, 因而该背散射峰应该由Cu和Zn元素共同贡献. 背散射峰发生向高沟道数方向的移动, 其主要原因有: 1) Zn离子后续注入溅射引起Cu原子分布向样品表面移动; 2) 由于Zn的原子质量略大于Cu, 即使Zn和Cu分布在相同的深度范围内, 由Zn原子引起的背散射离子的能量会更高, 相应的背散射谱会出现在较高沟道

数处. 此外, 从图中还可以看到, Zn离子注入前后, 背散射峰的强度并未发生明显变化, 说明后续Zn离子的注入可能造成了大约一半的Cu原子被溅射掉. 当Zn离子的注入剂量增大到 $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 时, 由Cu和Zn原子贡献的背散射峰继续发生向高沟道数方向的移动且峰值强度没有显著变化, 这说明Zn离子注入致溅射导致了大部分Cu损失, 最终基体中以Zn的存在为主. 这一实验结果与图1给出的理论计算结果符合较好.

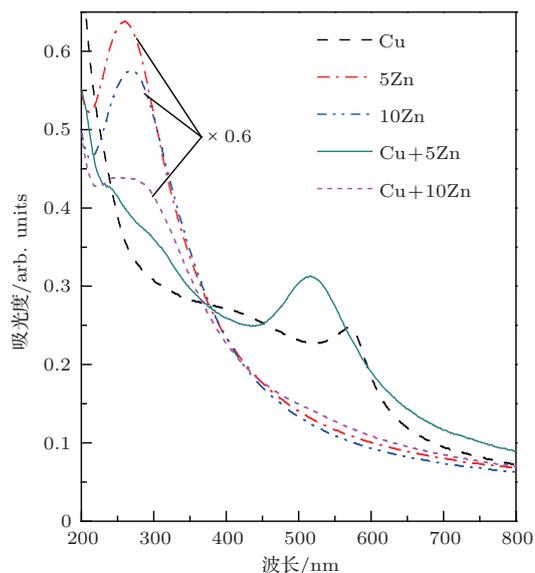


图3 (网刊彩色) Cu, 5Zn, 10Zn, Cu+5Zn和Cu+10Zn样品上测量得到的UV-Vis光吸收谱(图中“ $\times 0.6$ ”表示所测样品的吸光度值缩小为原来的0.6倍)

图3给出了Cu, 5Zn, 10Zn, Cu+5Zn和Cu+10Zn样品的UV-Vis光吸收谱. Cu样品在570 nm处有一个明显的吸收峰, 对应于Cu纳米颗粒的SPR峰<sup>[18]</sup>, 表明在注入态的基体材料中就形成了Cu纳米颗粒. 5Zn和10Zn样品在260 nm附近出现了明显的吸收峰, 来源于SiO<sub>2</sub>基体中注入产生的Zn纳米颗粒<sup>[19]</sup>. 对于Cu+5Zn样品, UV-Vis测试结果显示, Cu和Zn离子的顺次注入导致在516 nm附近出现一个较强的吸收峰, 该峰的出现可能与基体材料中Cu-Zn合金纳米颗粒的形成有关. 事实上, 双金属离子注入合成的合金纳米颗粒的SPR峰位一般都介于两种单金属纳米颗粒各自的SPR峰位之间<sup>[20]</sup>. Cu-Zn合金纳米颗粒的形成将在后面的XTEM观测中得到证实. 此外, 光吸收结果还显示在240—295 nm范围内出现了一个较宽的吸收带, 该吸收带可能与基体材料中Zn纳米团簇及B<sub>2</sub>缺陷的产生有关<sup>[21]</sup>. 对于Cu+10Zn样品, 可以看到, 在260 nm左右有一个明显的吸收峰, 它主

要来源于 Zn 的纳米颗粒; 同时, 相较于 10Zn 样品的光吸收谱, Cu+10Zn 样品在 510 nm 附近的光吸收略有增强, 该吸收强度的增加可能与少量 Cu-Zn 合金的形成有关. 事实上, 从图 1 和图 2 可知, 在该种注入条件下, 大部分 Cu 已被溅射掉, 只在表面附近处存在一些 Cu, 这些 Cu 会与 Zn 结合形成 Cu-Zn 合金纳米颗粒或团簇; 同时高浓度 Zn 原子的存在会导致 Zn 原子的聚集成核进而形成 Zn 的纳米颗粒.

以上 UV-Vis 光吸收结果显示, Cu+5Zn 样品上出现了丰富的光吸收信息. 为了揭示该样品中纳米颗粒的结构及分布, 进一步采用 XTEM 对样品进行表征, 结果如图 4 所示. 从图中可以看出, Cu 和 Zn 离子顺次注入在基体材料中产生了大量的纳米颗粒(图 4(a)), 较大的球形纳米颗粒主要分布在表面至约 30 nm 深度的范围内; 同时在离子射程末端附近还可以观测到一些尺寸较小的纳米颗粒或团簇. 统计结果显示, 纳米颗粒的尺寸分布在 1—14 nm, 其平均直径约为  $6.37 \pm 2.51$  nm

(见图 4(b)). 对纳米颗粒分布区进行选区电子衍射(SAED)分析, 得到了分别来源于 Cu, Zn 和 Cu-Zn 合金的衍射环, 如图 4(c) 所示. 该结果表明, Cu, Zn 双离子注入在基体中产生了三种形态的纳米颗粒, 即 Cu, Zn 单质纳米颗粒和 Cu-Zn 合金纳米颗粒. 由此, 我们可以认为, Cu 和 Cu-Zn 纳米颗粒的形成共同贡献了 Cu+5Zn 样品中 516 nm 的吸收峰, 而 Zn 纳米颗粒的存在则导致了 240—295 nm 范围内较宽的吸收带(见图 3). 基于 Cu 和 Zn 分布的理论计算和 RBS 分析结果, 可以进一步推测, 除少量 Cu 纳米颗粒残存外, 在靠近样品表面的区域中(从表面至约 30 nm 的深度处), 分布的大的纳米颗粒应该主要为 Cu-Zn 合金纳米颗粒. 在该区域中, 由于 Cu 和 Zn 的重叠分布, 再加上 Cu 和 Zn 之间高的互溶性<sup>[22]</sup>、负的混合热<sup>[23]</sup>及高的互扩散系数<sup>[24]</sup>, Cu-Zn 合金纳米颗粒可以很容易形成. 而在射程末端附近观测到的小的纳米颗粒或团簇应该主要是 Zn, 因为在该区域中主要分布的是 Zn 原子(见图 1(b)).

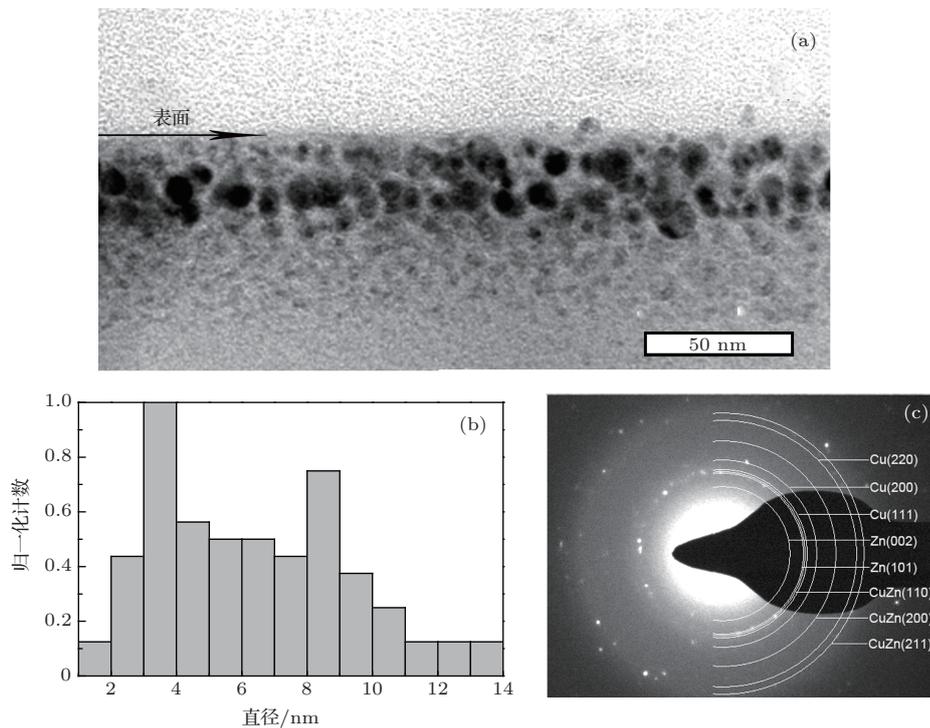


图 4 Cu+5Zn 注入态样品的 XTEM 结果 (a) 整体形貌; (b) 纳米颗粒尺寸分布; (c) SAED 图像

图 5 给出了 Cu, 5Zn, 10Zn, Cu+5Zn 和 Cu+10Zn 样品在 O<sub>2</sub> 气氛中不同温度下退火前后的 UV-Vis 光吸收谱. 由图 5(a) 可见, 350 °C 退火后, Cu 的 SPR 峰强度减弱并伴有红移, 说明 Cu 纳米颗粒部分被氧化, 可能形成了核壳结构(即 Cu 的

核加 CuO 或 Cu<sub>2</sub>O 的壳)<sup>[25]</sup>. 当退火温度达到或超过 450 °C 时, Cu 的 SPR 峰消失, 同时在 295 nm 附近出现一个弱的吸收带, 它对应于 CuO 光吸收信号<sup>[25]</sup>, 说明 450 °C 气氛退火可以使 Cu 纳米颗粒完全被氧化. 由图 5(b) 可知, 经过 350 °C 退火后,

Zn 纳米颗粒的光吸收峰强度明显增加, 表明了 Zn 纳米颗粒的热生长. 450 °C 退火后, 光吸收峰并未出现明显变化. 当退火温度升高至 550 °C, 吸收峰强度明显减弱. 这种减弱一方面是由于 Zn 的氧化物的形成; 另一方面是由于大尺寸 Zn 纳米颗粒的产生导致 Zn 纳米颗粒的体积分数减小; 此外, 该退火温度还可能伴有 Zn 向样品表面扩散所导致的 Zn 含量的流失. 尽管如此, 光吸收谱中并未观测到 ZnO 的激子吸收峰, 表明 ZnO 的数量并不多或多以弥散的分子状态存在. 区别于 5Zn 样品, 10Zn 样

品(图 5(c))在 450 °C 退火后光吸收峰强度出现了一定下降, 而 550 °C 退火后光吸收峰强度显著下降并在 370 nm 处出现 ZnO 的激子吸收峰 [26]. 这说明 ZnO 的形成与 Zn 离子的剂量有密切的关系. 事实上, 随 Zn 离子注入剂量的增加, 由于高的表面溅射效应, 高浓度的 Zn 原子将分布在更靠近样品表面的区域中聚集形成 Zn 的纳米颗粒, 因此, 这些 Zn 纳米颗粒更容易与热扩散进来的 O<sub>2</sub> 分子发生反应, 形成 ZnO 纳米颗粒.

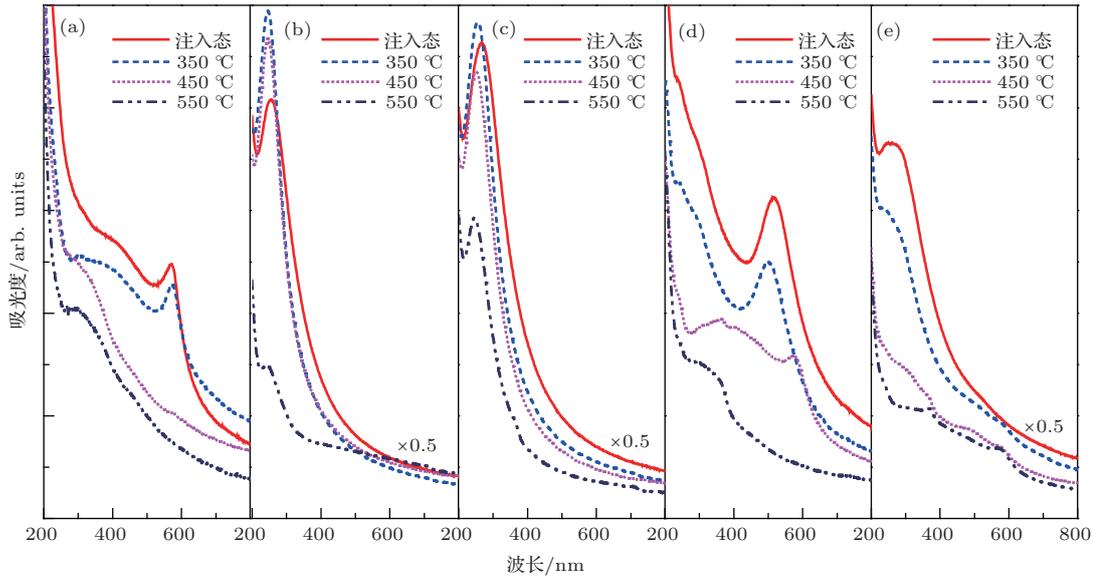


图 5 (网刊彩色) O<sub>2</sub> 气氛下不同温度退火前后 (a) Cu, (b) 5Zn, (c) 10Zn, (d) Cu+5Zn 和 (e) Cu+10Zn 样品上测量得到的 UV-Vis 光吸收谱 (图中“×0.5”表示所测样品的吸光度值缩小为原来的 0.5 倍)

对于 Cu+5Zn 样品 (见图 5(d)), 经 350 °C 退火后, 与 Cu-Zn 合金纳米颗粒相关的吸收峰蓝移至 500 nm. 已有实验证明, 合金纳米颗粒吸收峰的位置会随成分不同而变化 [27], 因而该吸收峰蓝移与 Zn 在退火处理中向 Cu-Zn 纳米颗粒中扩散并参与 Cu-Zn 合金的形成相关. 这些 Zn 主要来源于两方面, 一是溶解在 Cu-Zn 纳米颗粒附近的 Zn; 二是分布在射程末端的 Zn 纳米颗粒或团簇. 由于具有较小的尺寸, 350 °C 退火可能使得这些纳米颗粒或团簇溶解而释放出 Zn 原子. 由于 Zn 在 SiO<sub>2</sub> 基体中具有较大的扩散率 [12], 且 Cu 和 Zn 之间高的互溶性 [22], Zn 很容易互溶进入合金纳米颗粒, 导致合金纳米颗粒中 Zn 含量的增加, 从而引起了合金纳米颗粒光吸收峰的蓝移. 事实上由于 Cu-Zn 合金纳米颗粒中 Zn 含量的增加而导致其 SPR 峰发生蓝移已被实验研究结果所证实 [28]. 450 °C 退火后, 与 Zn 相关的吸收带以及与合金纳米颗粒相关

的吸收峰均消失, 而在 370 和 577 nm 附近分别出现了一个弱的吸收台阶和明显的吸收峰, 它们分别来源于 ZnO 的激子吸收和 Cu 的 SPR 吸收. 以上结果表明, 基体中绝大部分的合金纳米颗粒已发生分解, 并形成了 ZnO 和 Cu 纳米颗粒. 进一步增加退火温度至 550 °C, Cu+5Zn 样品中 Cu 的 SPR 峰消失, 同时, 在 295 与 370 nm 之间出现了一个较宽的吸收带. 该结果表明, 经 550 °C 退火后, 所有的 Zn 和 Cu 均被氧化, 形成了 ZnO 和 CuO, 它们各自的吸收产生叠加, 在近紫外区域形成了一个宽的吸收带.

对于 Cu+10Zn 样品, 如图 5(e) 所示, 经 350 °C 退火后, 对应于 Zn 纳米颗粒的光吸收峰强度明显减弱, 说明部分 Zn 已被氧化. 同时, 在 579 nm 处出现了一个吸收峰. 由于高剂量 Zn 离子后续注入所造成的严重溅射效应, 只有少量 Cu 保存下来, 因此, 在该样品中形成的 Cu-Zn 合金或化合物含量较

少或纳米颗粒尺寸较小, 低温便可导致这些合金或化合物发生分解, Zn的快扩散使得Cu在原处聚集成Cu的纳米颗粒, 导致了579 nm处的吸收峰. 450 °C退火后, 对应于Zn纳米颗粒的光吸收峰急剧减弱, 并在370 nm附近出现ZnO的激子吸收峰. 550 °C退火后, ZnO的激子吸收峰变得更加明显, 同时Cu的SPR峰有所增强.

为了分析O<sub>2</sub>气氛热处理过程中Cu-Zn合金纳米颗粒在分解后形成的纳米颗粒的结构及其分布, 我们还对450 °C退火的Cu+5Zn样品进行了XTEM观测, 实验结果表示在图6中. 从图6(a)中可以看到, 与未退火样品中的结果相比, 退火后纳米颗粒的分布并未发生明显变化, 然而纳米颗粒的平均尺寸略有减小(5.85±2.32 nm), 如图6(b)

所示, 该尺寸减小可能与Cu-Zn合金纳米颗粒的分解有关. 对纳米颗粒分布区进行选区电子衍射(SAED)分析, 发现了来源于Cu和ZnO的衍射信号, 如图6(c)所示. 该结果说明, 450 °C退火已导致Cu-Zn合金纳米颗粒分解, 在样品中形成了ZnO和Cu的纳米颗粒. 这一结果也与光吸收谱结果一致. 鉴于Zn具有比Cu更大的扩散率<sup>[12]</sup>, 我们认为Cu-Zn合金纳米颗粒分解的主要机理应该来源于合金纳米颗粒中Zn原子的偏析或向合金纳米颗粒周围的热扩散. 纳米颗粒中Zn原子的向外扩散导致合金纳米颗粒逐渐转变成Cu纳米颗粒; 同时外扩散的Zn会与O<sub>2</sub>结合而形成ZnO. 这些ZnO或弥散在基体材料中, 或团聚在Cu纳米颗粒的周围.

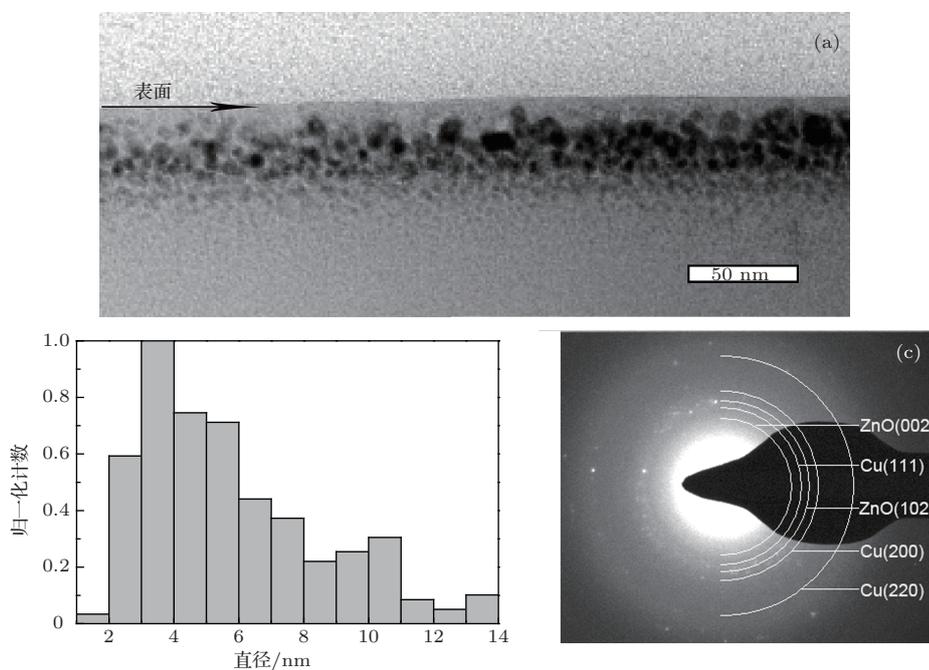


图6 Cu+5Zn样品经450 °C退火后的XTEM结果 (a)整体形貌; (b)纳米颗粒尺寸分布; (c) SAED图像

最后, 需要指出的是, 从图5还可以清楚地发现, Zn离子的后注入可以明显地提高Cu纳米颗粒抗热氧化的温度. 与单Cu注入的样品相比, Cu+5Zn样品中Cu被完全氧化的温度从约450 °C提高到了约550 °C; 而Cu+10Zn样品在550 °C退火后仍有明显的Cu的SPR信号, 这也说明Zn的含量越高, Cu的抗氧化能力越强. 由于Zn元素的电负值(1.65)远小于Cu元素的电负值(1.90), 这将导致后续沉积的Zn元素能够为Cu纳米颗粒提供一种化学保护, 从而减缓Cu的氧化进程<sup>[7]</sup>. 此外, 与单Zn注入样品对比也可以发现, 基体中适量Cu的

存在反过来会起到促进ZnO形成的作用. 为了认识这种促进作用的来源, 我们采用XPS技术对比分析了Cu+5Zn和5Zn样品在450 °C退火后样品表面附近Zn元素的价态与含量, 结果表示在图7中. 从图中可以看到, Cu+5Zn样品和5Zn样品表面Zn的2p<sub>3/2</sub>和2p<sub>1/2</sub>能级结合能峰的峰位分别位于1022.1和1045.2 eV, 两个能级的峰位间隔约23.1 eV, 与ZnO的特征值相等<sup>[29]</sup>. 这说明Cu+5Zn样品和5Zn样品在450 °C退火后均在样品表面形成了ZnO. 然而, Cu+5Zn样品的Zn 2p<sub>3/2</sub>和2p<sub>1/2</sub>峰强度明显强于5Zn样品, 说明Cu, Zn双离子注

入加快了 Zn 向样品表面的扩散. 正是由于 Zn 向样品表面扩散的加快使得 Cu+5Zn 样品中的 Zn 更容易与 O<sub>2</sub> 结合, 从而形成更多的 ZnO.

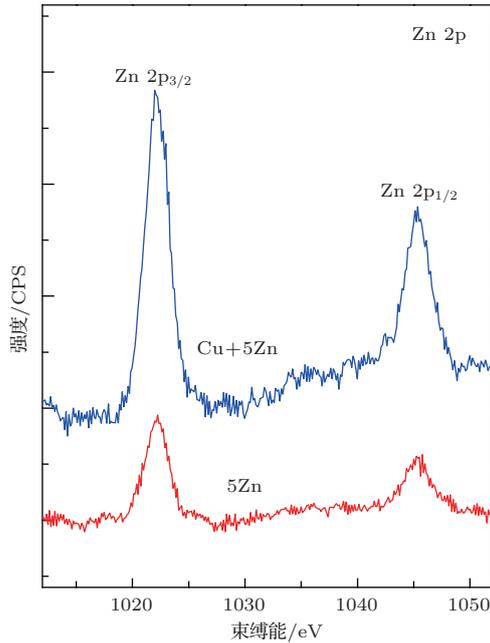


图7 O<sub>2</sub> 气氛中 450 °C 退火后 Cu+5Zn 样品和 5Zn 样品表面 Zn 2p 能级的 XPS 谱

## 4 结 论

采用  $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  的 Cu 离子和不同剂量的 Zn 离子顺次注入无定形 SiO<sub>2</sub>, 研究了 SiO<sub>2</sub> 基体中纳米颗粒的合成、结构、光吸收性质及其氧气氛围中的热演变规律. 通过研究, 得到了以下结论: 1) 依赖于剂量, 后续 Zn 离子的注入可以明显地改变 Cu 纳米颗粒的结构及其光吸收性质. 当 Zn 的注入剂量为  $0.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  时, Cu, Zn 原子在其浓度分布的重叠区域形成了 Cu-Zn 合金纳米颗粒; 而增加 Zn 离子剂量到  $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  时, 严重的溅射效应导致基底中合成的纳米颗粒以 Zn 为主, 并含有少量 Cu-Zn 化合物. 2) 经 O<sub>2</sub> 气氛下 450 °C 退火后, Cu-Zn 合金纳米颗粒被分解, Zn 的较快扩散使得其从合金纳米颗粒中偏析出来并被氧化, 基体中产生 Cu 和 ZnO 纳米颗粒的复合物. 3) Zn 离子的后续注入可以增强 Cu 纳米颗粒的抗氧化性能, 且这种抗氧化性随着 Zn 离子剂量的增大逐渐增强; 同时基体材料中 Cu 的存在会促进 Zn 向表面的热扩散, 使得 ZnO 在较低的热处理温度下能够形成. 以上发现将有助于 ZnO 和 Cu 纳米颗粒的合成及其光学性质的调制, 进而满足光电器件对不同光学特性的

需要.

## 参考文献

- [1] Zhao C H, Zhang B P, Shang P P 2009 *Chin. Phys. B* **18** 5539
- [2] Daniel M C, Astruc D 2004 *Chem. Rev.* **104** 293
- [3] Inouye H, Tanaka K, Tanahashi I, Hattori T, Nakatsuka H 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 5132
- [4] Huang Q, Zhang X D, Zhang H, Xiong S Z, Geng W D, Geng X H, Zhao Y 2010 *Chin. Phys. B* **19** 047304
- [5] Stepanov A L 2010 *Rev. Adv. Mater. Sci.* **26** 1
- [6] Liu X F, Jiang C Z, Ren F, Fu Q 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4633 (in Chinese)[刘向绯, 蒋昌忠, 任峰, 付强 2005 物理学报 **54** 4633]
- [7] Ferrando R, Jellinek J, Johnston R L 2008 *Chem. Rev.* **108** 845
- [8] Peña O, Pal U, Rodríguez-Fernández L, Silva-Pereyra H G, Rodríguez-Iglesias V, Cheang-Wong J C, Arenas-Alatorre J, Oliver A 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 2296
- [9] Mattei G, Maurizio C, Mazzoldi P, D'Acapito F, Battaglin G, Cattaruzza E, de Julián Fernández C, Sada C 2005 *Phys. Rev. B* **71** 195418
- [10] Mattei G, De Marchi G, Maurizio C, Mazzoldi P, Sada C, Bello V, Battaglin G 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 085502
- [11] Zhang L, Jiang C Z, Ren F, Chen H B, Shi Y, Fu Q 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2910 (in Chinese)[张丽, 蒋昌忠, 任峰, 陈海波, 石瑛, 付强 2004 物理学报 **53** 2910]
- [12] Wang J, Zhang L H, Zhang X D, Shen Y Y, Liu C L 2013 *J. Alloy. Compd.* **549** 231
- [13] Tang Q G, Meng J P, Liang J S, Nie L, Li Y X 2010 *J. Alloy. Compd.* **491** 242
- [14] Xi J Y, Wang Z F, Lu G X 2002 *Appl. Catal. A* **225** 77
- [15] Ziegler J F <http://www.srim.org/>[2013-12-23]
- [16] Stepanov A L, Zhikharev V A, Hole D E, Townsend P D, Khaibullin I B 2000 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **166-167** 26
- [17] Gnaser H, Brodyanski A, Reuscher B 2008 *Surf. Interface Anal.* **40** 1415
- [18] Zhang X D, Xi J F, Shen Y Y, Zhang L H, Zhu F, Wang Z, Xue Y H, Liu C L 2011 *Opt. Mater.* **33** 570
- [19] Shen Y Y, Zhang X D, Zhang D C, Xue Y H, Zhang L H, Liu C L 2011 *Mater. Lett.* **65** 2966
- [20] Wang Y H, Li H Q, Lu J D, Wang R W 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 116101
- [21] Marshall C D, Speth J A, Payne S A 1997 *J. Non-Cryst. Solids* **212** 59
- [22] Hume-Rothery W, Mabbott G W, Evans K M C 1934 *Phil. Trans. R. Soc.* **233** 1
- [23] Pickering H W, Wagner C 1967 *J. Electrochem. Soc.* **114** 698
- [24] Yazawa A, Gubčová A 1970 *Trans. JIM* **11** 419
- [25] Amekura H, Kono K, Takeda Y, Kishimoto N 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 153105

- [26] Amekura H, Umeda N, Sakuma Y, Plaksin O A, Takeda Y, Kishimoto N, Buchal C 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 153119
- [27] Sun X F, Wei C P, Li Q Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5816 (in Chinese)[孙小飞, 魏长平, 李启源 2009 物理学报 58 5816]
- [28] Volkert C A, Minor A M 2007 *MRS Bull.* **32** 389
- [29] Chao L C, Lin S J, Chang W C 2010 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **268** 1581

## Synthesis of nanoparticles in SiO<sub>2</sub> by implantation of Cu and Zn ions and their thermal stability in oxygen atmosphere\*

Xu Rong<sup>1)</sup> Jia Guang-Yi<sup>1)</sup> Liu Chang-Long<sup>1)2)3)†</sup>

1) (School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

2) (Tianjin Key Laboratory of Low Dimensional Materials Physics and Preparation Technology, Institute of Advanced Materials Physics, Faculty of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

3) (Key Laboratory of Beam Technology and Material Modification of Ministry of Education, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

( Received 22 November 2013; revised manuscript received 1 January 2014 )

### Abstract

Cu nanoparticles (NPs) embedded in silica were synthesized by implantation of 45 keV Cu ions at a fluence of  $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ , and then subjected to post irradiation with 50 keV Zn ions at fluences of  $0.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  and  $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ , respectively. Zn post ion implantation induced modifications in structures, optical absorption properties of Cu NPs as well as their thermal stability in oxygen ambient have been investigated in detail. Results clearly show that Cu-Zn alloy NPs could be formed in the Cu pre-implanted silica followed by Zn ion irradiation at a fluence of  $0.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ , which causes a unique surface plasmon resonance (SPR) absorption peak at about 516 nm. Subsequent annealing in oxygen atmosphere results in the decomposition of Cu-Zn alloy NPs, at 450 °C, and thus, ZnO and Cu NPs appear in the substrate. Further increase of annealing temperature to 550 °C could transform all the Zn and Cu into ZnO and CuO. Moreover, results also demonstrate that introduction of Zn into SiO<sub>2</sub> substrate could effectively suppress the oxidation of Cu NPs, meanwhile, the existence of Cu could promote thermal diffusion of Zn towards substrate surface, which enhances the oxidation of Zn. The underlying mechanism has been discussed.

**Keywords:** sequential ion implantation, Cu-Zn alloy nanoparticles, thermal stability, diffusion of Zn atoms

**PACS:** 85.40.Ry, 78.67.Bf, 66.10.C-, 61.66.Dk

**DOI:** 10.7498/aps.63.078501

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11175129, 11175235), and the Natural Science Foundation of Tianjin, China (Grant No. 12JCZDJC26900).

† Corresponding author. E-mail: liuchanglong@tju.edu.cn