

文章编号: 1007-4627(2009)01-0055-04

He离子注入的尖晶石中Au纳米颗粒的合成研究*

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, 甘肃 兰州 730000;

2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 利用20 keV的He离子注入表面蒸镀了Au薄膜的尖晶石(MgAl₂O₄)样品, 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的存在而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光谱证据。并对形成的Au纳米颗粒的尺寸随退火温度以及He注入剂量的变化进行了研究。

关键词: 离子注入; He; 金属纳米颗粒; 紫外可见光谱

中图分类号: O571.33 **文献标识码:** A

1 引言

多年来, 绝缘基体中金属纳米颗粒的引入一直备受人们的关注^[1-3], 其原因在于: 其一, 金属纳米颗粒的引入对材料的非线性光学性能有较大的改善, 例如, 当金属纳米颗粒的尺寸在1—10 nm时, 可使材料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ps量级^[4], 这对全光转换器件的研究具有重要的意义; 其二, 虽然经过多年的探索, 到目前还没能找到一种比较有效的方法来精确调控金属纳米颗粒的尺寸及分布。

惰性气体He离子注入材料后, 由于其在材料中的溶解度比较低, He容易聚集、析出, 并以He团簇或He泡的形式存在。经适当温度退火处理后, 这些聚集的He会释放掉, 并在材料中留下纳米尺度的空腔^[5, 6]。这些空腔对材料中存在的金属原子具有较强的俘获作用^[7]。我们利用材料中空腔的这个特点在绝缘基体材料中引入金属纳米颗粒。具体思路是, 先利用低能的He离子注入绝缘体材料后进行适当温度的退火, 意在近表区域形成纳米空腔层, 然后再通过热扩散的办法引入金属原子以备空腔俘获。这种方法的优点在于避免了较高能量金属离子直接注入在材料近表区域引入较大的损伤。

注He引入的损伤一般比较小, 可以通过退火处理来有效地消除。同时, 可以通过其它实验参数的调节来控制空腔的形成与分布, 从而达到对金属纳米颗粒分布以及尺寸上的调节。

由于尖晶石(MgAl₂O₄)同时兼具蓝宝石和石英玻璃的光学特性, 在实际中有着广泛的应用, 并且在尖晶石中注入的He从样品中释放的温度不需要太高, 比如在几百keV的能量范围内, 在800 °C附近就会有大量的He的释放^[8]。另外, 由于尖晶石也是一种核材料, 对于尖晶石中He的研究在核能领域也有实际的意义。因此, 拟采用上述方法在尖晶石中引入金属纳米颗粒。

2 实验

首先采用磁控溅射的方法在厚度为0.5 mm单面抛光的尖晶石(MgAl₂O₄(110))样品表面镀一层厚度为30 nm的金(Au), 然后进行20 keV的He离子注入, 注入剂量为 8×10^{15} , 1×10^{16} 和 2×10^{16} ions/cm²。注入时样品表面倾斜7°以避免沟道注入。随后对注入的样品在真空条件下进行了等时恒温退火处理, 退火温度区间为800—1 000 °C, 退火的温度间隔为100 °C, 退火时间为1 h。最后采用紫外可

* 收稿日期: 2008-05-29; 修改日期: 2008-07-04

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10575124); 中国科学院西部之光人才培养计划资助(O205120XB E)

作者简介: 杨义涛(1981—), 男(汉族), 甘肃庆阳人, 从事重离子与固体相互作用研究; E-mail: yangyt@impcas.ac.cn

通讯联系人: 张崇宏, E-mail: c.h.zhang@impcas.ac.cn

见光谱仪(PerkinElmer Lambda 900)对其光学性能进行了测试。

3 实验结果

尖晶石表面镀Au的样品在经过20 keV He 8×10^{15} , 1×10^{16} 和 2×10^{16} ions/cm²注入后在未退火和经过不同温度退火处理后的紫外可见吸收光谱如图1所示。

可以看到,对于上述3个样品,注入未退火时在500—1 200 nm波长范围内存在一个较宽的吸收带,这是由尖晶石样品表面蒸镀的金属薄膜引起的吸收^[9]。随着退火温度的增加,Au原子开始向样品

内部扩散,对于不同剂量注入的样品,在800 °C退火后均看到了明显的吸收峰,但是吸收峰的形状不对称,这可能是由于表面残留的Au薄膜引起的吸收与新出现的吸收峰叠加在一起的结果。随着退火温度的进一步增加,注入剂量为 8×10^{15} ions/cm²的样品,在900 °C退火后的吸收峰变得非常对称,注入剂量为 1×10^{16} ions/cm²的样品,在900 °C退火后的吸收峰也变得比较对称,但是吸收峰的强度不及前者,而注入剂量为 2×10^{16} ions/cm²的情形,在900 °C退火后吸收峰几乎消失。当温度增加到1 000 °C时,上述3组样品的吸收峰几乎全部消失。

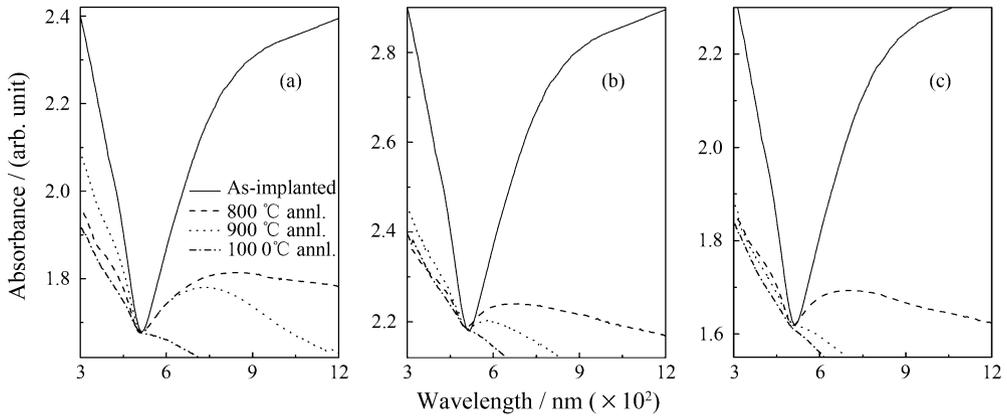


图1 表面镀Au的样品在经过20 keV He(a) 8×10^{15} , (b) 1×10^{16} 和(c) 2×10^{16} ions/cm²注入后,在未退火、800, 900和1 000 °C退火后的吸收光谱

根据相应光谱吸收峰的位置和其半高宽可以采用下式来估算材料中形成的金属颗粒的尺寸^[10]:

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

式中, D 是颗粒的直径, v_F 是金属费米能级处的电子速度, c 是光速, λ_{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Au颗粒的尺寸如表1所示。

表1 估算的尖晶石中Au颗粒的直径

样品	注入剂量/(ions/cm ²)	800 °C时的直径/mm	900 °C时的直径/mm
1#	8×10^{15}	1.2	2.4
2#	1×10^{16}	1.7	5.3
3#	2×10^{16}	1.9	—

可以看到,在3个不同剂量下,退火后形成的颗粒尺寸随剂量的增加而增大,在每个剂量下颗粒尺寸随退火温度的增加而增大(注入剂量为 2×10^{16} ions/cm²的样品在900 °C退火后在紫外可见吸收光

谱上的吸收很弱,无法估算其形成颗粒的尺寸)。

4 讨论

透明绝缘基体材料中引入的金属颗粒,当其尺

寸远小于入射光的波长时,根据米氏理论(Mie theory)可依据下式来计算材料的光吸收系数^[11]:

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

其中, 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的体积分数 $Q \ll 1$, 且颗粒直径 (D) 和入射光的波长 (λ) 满足 $D/\lambda < 1/20$, 即形成的颗粒在光学上来说是相互“孤立”的。当 $\epsilon_1 + 2n_0^2 = 0$ 时, 材料的光吸收系数 α 具有最大值, 这时将吸收光谱上对应的吸收峰称为表面等离子体共振 (Surface Plasmon Resonance, 简称 SPR) 吸收峰。

当颗粒的尺寸小于 10 nm 时, 在紫外可见光谱上可引起较强的吸收^[4]。这是因为当颗粒尺寸比绝缘基体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^[4]。这就是为什么采用紫外可见光谱对样品进行分析, 以判断是否有金属纳米颗粒形成的原因。

根据 TRIM2006^[12] 估算得到的结果, He 原子浓度的峰值距离尖晶石样品表面约 88 nm。退火之后空腔的形成区域是 He 原子的富集区域, 因此通过热扩散使 Au 原子到达尖晶石样品表面以下约 88 nm 处而形成金属纳米颗粒就需要较高的退火温度, 这可能就是为什么在较高的退火温度下才看到 SPR 吸收峰的原因。但是, 对于大多数 Au 原子即使在如此高的温度下仍可能没有扩散到这个深度, 以致形成的金属纳米颗粒即使在很高的温度下 (900 °C 以上) 其直径仍然保持在几个 nm 范围内。由于形成的 Au 纳米颗粒比较小从而导致所有观察到的 SPR 吸收峰都有所展宽^[11]。

Au 颗粒尺寸随退火温度的增加而增大, 这可能主要是由于在更高温度下 Au 进一步扩散的结果。而在同一退火温度下 Au 颗粒尺寸随注入 He 剂量的增加而增大可能主要是由于随剂量的增加, 在退火过程中, 样品中 He 原子发生聚集形成的 He 团簇将附近基体原子推离正常晶格位置, 从而产生的间隙原子的浓度逐渐增大而促进了金属原子的扩散。这种由于过量间隙原子的存在而促进材料内部杂质原

子的扩散现象在大规模和超大规模 Si 集成电路工艺中普遍存在, 被称为瞬间增强扩散效应 (TED)^[13]。

5 结论

基于惰性气体 He 离子注入材料后经适当温度的退火在材料中形成纳米尺度的空腔对金属原子具有较强的俘获作用, 我们用惰性气体 He 离子注入表面蒸镀了 Au 的尖晶石样品, 并借助随后的退火尝试在尖晶石中合成 Au 纳米颗粒。从样品的紫外可见吸收光谱上观察到强的 SPR 吸收峰证实了我们这种方案的可行性。并且观察到形成的颗粒尺寸随剂量的增加而增大, 在一定的剂量下颗粒尺寸随退火温度的增加而增大。

参考文献 (References):

- [1] Buchal C, Withrow S P, White C W, *et al.* Annual Review of Materials Science, 1994, 24: 125.
- [2] De G, Tapfer L, Catalano M, *et al.* Appl Phys Lett, 1996, 68: 3 820.
- [3] Liao H B, Xiao R F, Fu J S, *et al.* Appl Phys Lett, 1997, 70: 1.
- [4] Richard F, Haglund Jr. Mater Sci Eng, 1998, A253: 275.
- [5] Zhang C H, Donnelly S E, Vishnyakov V M, *et al.* J Appl Phys, 2003, 94: 6 017.
- [6] van Veen A, van Huis M A, Fedorov A V, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2002, B191: 610.
- [7] Liu Changlong, Lü Yiyi, Yin Lijun, High Energy Physics and Nuclear Physics, 2005, 29(11): 1 107 (in Chinese). (刘昌龙, 吕依颖, 尹立军. 高能物理与核物理, 2005, 29(11): 1 107.)
- [8] Fromknecht R, Hiernaut J P, Matzke H, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2000, B166—167: 263.
- [9] Kreibig U, Genzel L. Surf Sci, 1985, 156: 678.
- [10] van Huis M A, Fedorov A V, van Vee A, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2002, B191: 442.
- [11] Zimmerman R L, Ila D, Williams E K, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2000, B166—167: 892.
- [12] Ziegler J F, Biersack J P, Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Solids. New York: Pergamon Press, 1984, 1.
- [13] Collart E J H, Weemers K, Cowern N E B, *et al.* Nucl Instr and Meth, 1998, B139: 98.

Synthesis the Gold Nanoparticles in Spinel of Helium-implantation^{*}

YANG Yi-tao^{1, 2}, ZHANG Chong-hong^{1, #}, ZHOU Li-hong^{1, 2}, LI Bing-sheng^{1, 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*)

Abstract: Spinel deposited with a thin Au film was implanted with helium ions, and annealed in vacuum condition subsequently. The surface Plasmon resonance absorbance peak due to the existence of metallic nanoparticles in the dielectric matrix was observed on the Ultraviolet-Visible Spectrometry, indicating the formation of metallic nanoparticles in spinel. The dependence of Au particles size with annealing temperature and implantation doses was also investigated.

Key words: ion implantation; helium; metallic nanoparticle; ultraviolet-visible spectrometry

* **Received date:** 29 May 2008; **Revised date:** 4 Jul. 2008

* **Foundation item:** National Natural Science Foundation of China (10575124); West Light Talents Training Program of Chinese Academy of Sciences(O205120XBE)

Corresponding author: Zhang Chong-hong, E-mail: c. h. zhang@impcas. ac. cn