

УДК 535.34 535.42

СТРУКТУРНЫЕ И ПЛАЗМОННЫЕ СВОЙСТВА СЛОЕВ ПММА С ИОННО-СИНТЕЗИРОВАННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

¹Степанов А.Л., ¹Нуждин В.И., ¹Валеев В.Ф., ¹Галаяутдинов М.Ф., ²Нуждин Е.В.,
²Сафина И.Р., ^{3,4}Кавецкий Т.С.

¹КФТИ КазНЦ РАН «Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Казанского научного центра Российской академии наук», Казань, e-mail: aanstep@gmail.com;

²Казанский национальный технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ, Казань;

³Дрогобычский государственный педагогический университет, им. Ивана Франко, Дрогобыч;

⁴Люблинский католический университет Иоанна Павла II, Люблин

В работе предложена методика формирования оптических дифракционных элементов на поверхности полимера (полиметилметакрилата – ПММА) при его низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионами серебра через поверхностную маску. Имплантация проводилась энергией 30 кэВ и дозами $5,0 \times 10^{14}$ – $1,5 \times 10^{17}$ ион/см² через поверхностную металлическую проволочную маску с квадратными отверстиями размером 20 мкм. В процессе имплантации в незащищенных маской областях облучаемого ПММА были синтезированы наночастицы серебра, как это следует из оптических спектров их плазмонного поглощения и наблюдений на атомно-силовом микроскопе (АСМ). Формирование периодических поверхностных микроструктур при локальном ионном распылении ПММА во время имплантации детектировались на АСМ и оптическом микроскопе. Эффективность функционирования дифракционного оптического элемента на микроструктурах ПММА с наночастицами серебра показана при его зондировании излучением лазера в видимом диапазоне. Представленные результаты демонстрируют, как низкоэнергетические ускоренные ионы могут быть использованы для формирования фотонных периодических микроструктур на диэлектрических поверхностях в одно-ступенчатом процессе.

Ключевые слова: ионная имплантация, наночастицы серебра, полиметилметакрилат, дифракционная решетка

STRUCTURE AND PLASMONIC PROPERTIES OF PMMA LAYERS WITH ION-SYNTHESIZED SILVER NANOPARTICLES FOR OPTOELECTRONICS

¹Stepanov A.L., ¹Nuzhdin V.I., ¹Valeev V.F., ¹Galyautdinov M.F., ²Nuzhdin E.V.,
²Safina I.R., ^{3,4}Kavetsky T.S.

¹Zavoisky physical-technical institute of Kazan scientific center of Russian Academy of Sciences, Kazan, e-mail: aanstep@gmail.com;

²Kazan national research technical university, Kazan;

³Drohobych Ivan Franko state pedagogical university, Drohobych;

⁴The John Paul II catholic university of Lublin, Lublin, Poland

The paper proposed a formation method of the optical diffractive elements on the surface of the polymer (polymethylmethacrylate – PMMA) by mask low-energy high-dose implantation with silver ions. Ion implantation was carried out with an energy of 30 keV and doses from $5,0 \times 10^{14}$ – $1,5 \times 10^{17}$ ion/cm² through the surface metal wire mask with square mesh of 20 μm. As evident from the optical plasmon absorption and atom-force microscopy (AFM) observations, during ion implantations in unprotected mask areas of the PMMA silver nanoparticles were synthesized. Fabrication of periodic surface microstructures as result of local surface sputtering by implanted silver ions of PMMA was detected by optical microscope and AFM. The effective functioning of a diffractive grid optical element on the microstructures of PMMA with silver nanoparticles was shown by laser radiation in the visible range. The presented results clearly demonstrate how the low-energy accelerated ions can be used for the fabrication of photonic periodic microstructures on dielectric surfaces in a single-step process.

Keywords: ion implantation, silver nanoparticles, polymethylmethacrylate, diffraction grid

Композиционные микроструктурированные материалы, содержащие наноразмерные элементы, являются перспективными с точки зрения их применения в качестве оптических дифракционных элементов (решеток) и фотонных кристаллов [1]. На практике дифракционные решетки (ДР) могут быть использованы в элементах оптической коммуникации для введения в тонкопленочные волноводы лазерного излучения или фильтрации в волноводе оп-

тического сигнала (решетки Брегга). При этом в структуре периодических ДР могут быть использованы такие наноразмерные элементы, как наночастицы благородных металлов [5]. Коллективное возбуждение электронов проводимости в металлических наночастицах (поверхностный плазмонный резонанс – ППР) под действием электромагнитной волны света и вызванное резонансное усиление локального поля существенно модифицируют диэлектрические

константы эффективных сред на различных оптических частотах [6].

Цель настоящего исследования заключается в формировании ДР для видимого диапазона на основе полимерных матриц, в частности, полиметилметакрилате (ПММА), в периодических областях которых синтезированы наночастицы благородных металлов методом ионной имплантации [3]. Полимерные материалы в настоящее время активно используются для построения различных типов оптических волноводов и управляющих светом фотонных элементов, таких как призмы, линзы и др.

Для синтеза металлических наночастиц с целью формирования структур для ДР предлагается использовать технологию ионной имплантации через поверхностные маски [3]. Ранее в нашей работе в 2000 г. [9] впервые на практике была продемонстрирована принципиальная возможность формирования наночастиц серебра в ПММА (Ag:ПММА) при помощи низкоэнергетической высокодозовой имплантации. При этом отметим, что в ряде недавних публикаций приоритет по созданию Ag:ПММА материала тем же способом ионной имплантации при схожих параметрах и условиях неоправданно приписывается исключительно своим исследованиям, например в работе [7]. В настоящем исследовании сообщается о дальнейшем развитии нашей методики, представленной в [9], для ее приложения в области оптоэлектроники, а именно, для создания на ее основе плазмонных дифракционных микроструктур из Ag:ПММА материала.

Материалы и методы исследования

Для получения ДР на полимерной основе была использована оптически-прозрачные коммерческие подложки ПММА толщиной 1 мм. Имплантация проводилась ионами Ag^+ с энергией 30 кэВ, дозами облучения от $5,0 \times 10^{14}$ и до $1,5 \times 10^{17}$ ион/см² и плотности тока в ионном пучке 2 мкА/см² в остаточном вакууме 10^{-2} Па на ионном ускорителе ИЛУ-3 (Казанский физико-технический институт РАН) по методике, описываемой в работе [9], но через поверхностную маску – металлическую сетку с размерами ячейки 20 мкм. С тем чтобы избежать деградацию и поликристаллизацию ПММА во время облучения, полимерный образец крепился на мишень, охлаждаемую проточной водой. При этом температура мишени не превышала ~ 70 °С, что было ниже температуры плавления ПММА ~ 100 °С.

Спектры оптического пропускания образцов Ag:ПММА были измерены на спектрофотометре Avantes-2048. Локальная морфология поверхности была исследована методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактной моде с помощью Innova Bruker. Визуализация глубинного профиля решетки, возникающей в результате ионного распы-

ления ПММА при имплантации, регистрировалась на профилометре ContourGT-K Bruker и оптическом микроскопе Микромед Полар-1. Анализ оптических дифракционных картин от ДР проводился при их зондировании полупроводниковым лазером на длине волн 527 нм.

Результаты исследования и их обсуждения

Моделирование концентрационных профилей распределения имплантированного серебра с энергией 30 кэВ в ПММА по глубине с помощью компьютерного алгоритма SRIM-2013, показало, что в приповерхностном имплантированном слое полимера происходит накопление атомов серебра. Накопление серебра в локальном слое, как будет показано далее, ведет к пересыщению атомами металла, зарождению и росту наночастиц. Общая толщина имплантированного слоя, а, следовательно, и толщина активного слоя с наночастицами серебра формируемой ДР в ПММА, для данных условий имплантации не превышает 100 нм.

На рис. 1 приведены спектры линейного оптического пропускания для исходного ПММА, а также имплантированного различными дозами Ag:ПММА. Как видно из рисунка, в процессе образования происходит монотонное понижение прозрачности образца (кривые 1 и 2), обусловленные разрушением структуры полимера, и, в частности, образованием углеродных фрагментов (карбонизация) [2]. Начиная с дозы $1,0 \times 10^{16}$ ион/см² в спектре Ag:ПММА наблюдается появление селективной полосы поглощения с максимумом ~ 500 нм (кривая 3), обусловленной образованием Ag-наночастиц и проявлением эффекта ППП. С ростом ионной дозы наблюдается смещение ППП-максимума в сторону длинных волн, что соответствует повешению концентрации серебра в образце и увеличению размеров наночастиц серебра. Подобные закономерности наблюдаются в случае ионного синтеза наночастиц благородных металлов в различных стеклах и кристаллах, и не раз демонстрировались в литературе [3]. Проведенные ранее моделирования по теории Ми коэффициента экстинкции наночастиц серебра, помещенных в матрицу ПММА [8], также указывают на смещение плазмонного максимума наночастиц серебра в сторону больших длин волн при увеличении их размеров, что согласуется с экспериментально-наблюдаемыми спектрами (рис. 1). Отметим, что при некорректно проводимых в работе [7] измерениях и примитивной корректировке спектров оптического поглощения на таких же наших образцах Ag:ПММА, авторы [7] не распоз-

нали реального смещения ППР-максимума, и потому сделали неверное поверхностное заключение о неизменности размера наночастиц серебра, формируемых в ПММА, с увеличением дозы имплантации.

Ранее, при использовании менее химически чистого ПММА, чем в настоящем исследовании, при ионной имплантации полимера происходила его эффективная карбонизация, что вело к снижению интенсивности и заметному уширению ППР-полосы наночастиц серебра, находящихся в окружении углеродной среды [9]. Результаты детального моделирования оптической экстинкции наночастиц серебра в углеродной матрице приведены в работе [8] и хорошо согласуются с результатами эксперимента [9], хотя полностью проигнорированы в сообщении [7]. В настоящем случае (рис. 1), используя пластины ПММА высокого качества при точном контроле за плотностью тика в ионном пучке при имплантации на конкретном ускорителе, было достигнуто заметное снижение уровня карбонизации полимера в Ag:ПММА, и как следствие, ППР-полосы наночастиц серебра выглядят заметно более отчетливо, чем в работе [9].

Для формирования плазмонных ДР была выбрана доза $2,5 \times 10^{16}$ ион/см², при которой гарантировано происходит образование наночастиц серебра. АСМ-изображение поверхности такого образца Ag:ПММА в об-

ласти, не защищенной маской, приведено на рис. 2. В отличие от относительно ровной поверхности необлученного ПММА, шероховатость которой не превышала 1,5 нм, морфология имплантированной области Ag:ПММА характеризуется наличием полусферических образований, как результат частичного обнажения сферических наночастиц серебра на поверхности, аналогично тому, как это наблюдалось ранее для ионно-синтезированных металлических наночастиц на силикатных стеклах и сапфире [3]. Формирование наночастиц серебра в имплантированном слое и оголения части из них на поверхности ПММА согласуется с проявлением оптического спектра ППР-поглощения (рис. 1).

Поверхностные микроструктуры на имплантированном ионами серебра через маску ПММА, наблюдались на оптическом микроскопе (рис. 3). Как видно из рисунка, вся поверхность образца представляет собой упорядоченную решетку с ячейками размером 20 мкм, которые были сформированы при имплантации ПММА ионами серебра в заданном режиме. При этом квадратная область ячеек представляет собой ионно-облученный ПММА, т.е. структуру полимера с Ag-наночастицами, проявляющими ППР поглощение в видимом диапазоне (рис. 1). Стенки между квадратными ячейками решетки состоят из необлученного полимера.

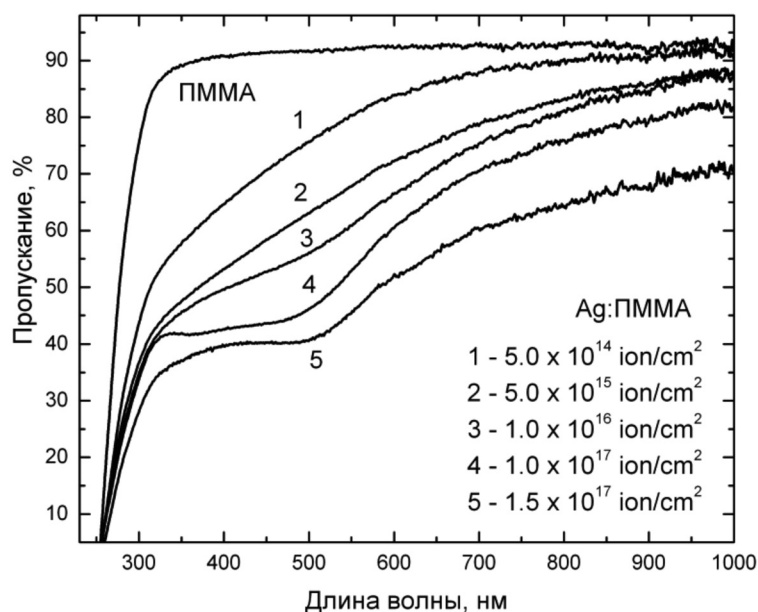


Рис. 1. Спектры оптического пропускания необлученного ПММА и Ag:ПММА, полученных имплантацией различными дозами

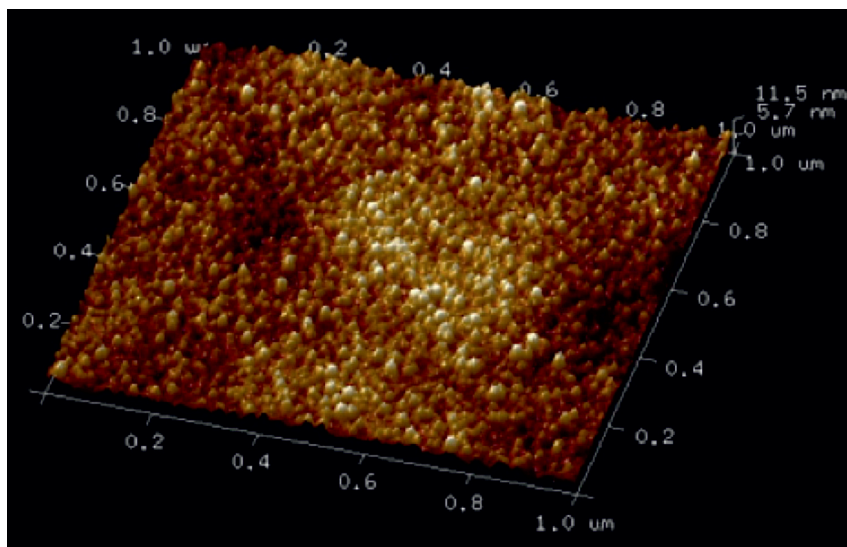


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности Ag:ПММА

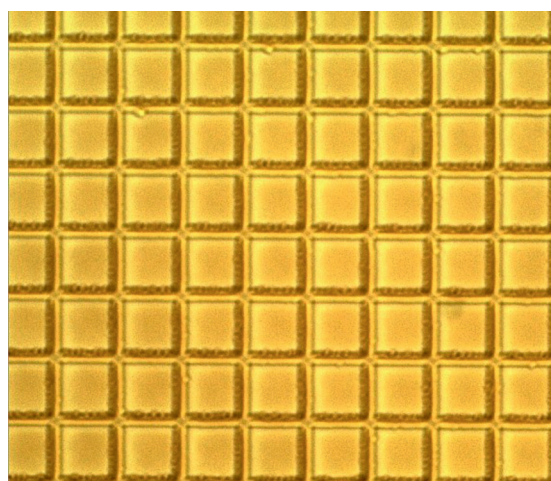


Рис. 3. Изображение, полученное на оптическом микроскопе, микроструктурированного ПММА, имплантированного ионами серебра через поверхностную маску. Размер ячейки ДР 20 мкм

Фрагмент образца в области края квадратной ячейки маски, представленный в качественной 3D-проекции оптического изображения, полученного на профилометре, наблюдаемый на границе между ПММА и Ag:ПММА (рис. 4), однозначно указывает на то, что во время имплантации ПММА ионами серебра и формирования структуры ДР происходит эффективное распыление поверхности подложки ПММА. В результате на облученной части ПММА образуется впадина, являющаяся ступенькой на границе между ПММА и Ag:ПММА. Отметим, что данный результат является первым экспериментальным доказательством ранее не наблюдаемого на практике распыления по-

верхности ПММА при его низкоэнергетической имплантации ионами серебра.

Поскольку известно, что имплантация ионами металла диэлектрика приводит к увеличению его показателя преломления вплоть до $\sim 1,7-1,9$ для видимой области спектра (особенно на частотах ППР наночастиц) [10], то очевидно, в результате имплантации ПММА через маску формируется микроструктура с периодически изменяемым распределением оптических констант материала ($n_{\text{ПММА}} = 1,5$), т.е. между ячейками решетки и ее стенками. Поэтому синтезированная микроструктура может быть использована на практике в качестве двумерного фотонного кристалла [1] или

эффективного оптического дифракционного элемента с металлическими наночастицами [5].

Сформированная имплантацией при заданных режимах микроструктура с периодически изменяемым показателем преломления (диэлектрической проницаемостью) представляет собой ДР. На рис. 5 приведено дифракционное изображение, регистрируемое при зондировании сформированной ДР полупроводниковым лазером на длине вол-

ны 527 нм. Отметим, что дифракционное изображение получено в видимом диапазоне на длинах волн ППР поглощения Ag-наночастиц. Поэтому, очевидно, что меняя режимы ионной имплантации и синтезируя наночастицы различного размера, меняя тем самым эффективный показатель преломления отдельных элементов в ДР, можно управлять ее оптическими и дифракционными характеристиками в достаточно широком диапазоне.

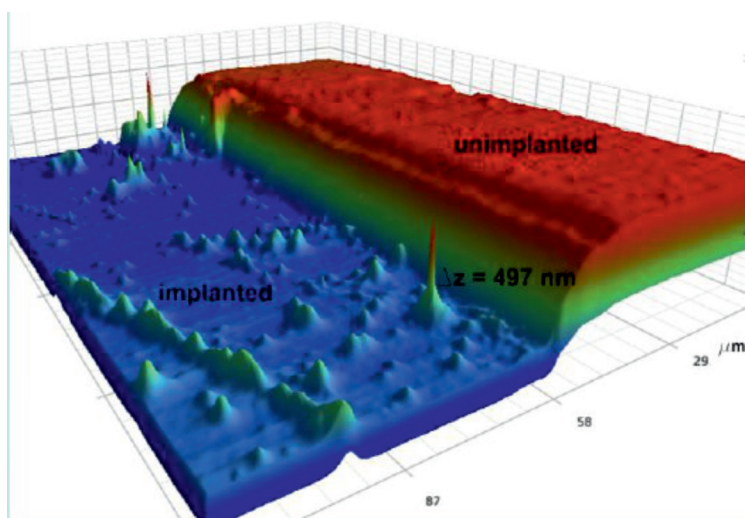


Рис. 4. 3D-фрагмент изображения, полученного на оптическом профилометре, поверхности ПММА в области маски, демонстрирующий распыление полимера в результате низкоэнергетической имплантации ионами серебра

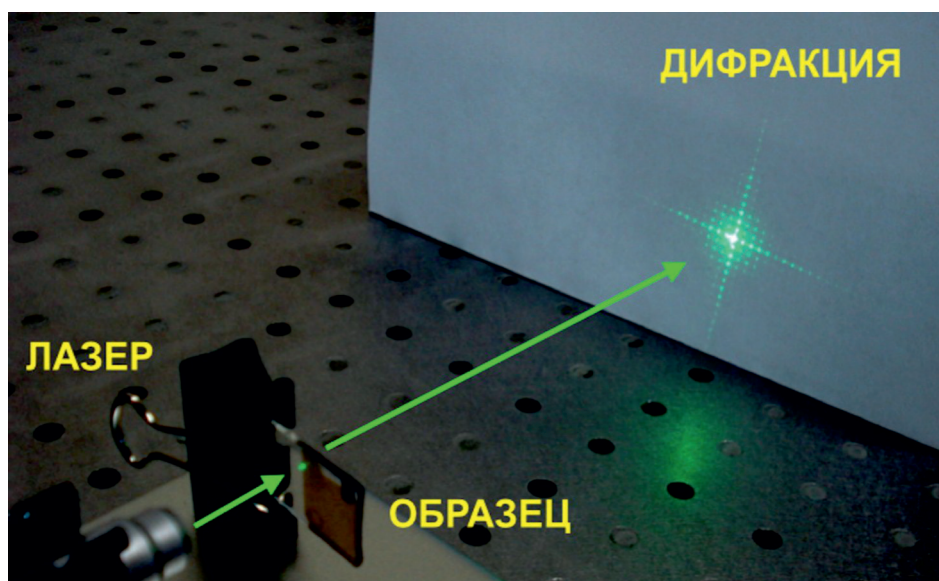


Рис. 5. Изображение картины дифракционного рассеяния, полученное на экране при пропускании света через микроструктурированный ПММА с ионно-синтезированными наночастицами серебра, зондируемого лазером на длине волны 527 нм

Заключение

Таким образом, в настоящей работе рассмотрен процесс ионного синтеза наночастиц серебра в ПММА и продемонстрирована методика создания двумерного оптического плазмонного дифракционного элемента при низкоэнергетической ионной имплантации полимера через металлическую маску для различных приложений в оптоэлектронике. В результате получены периодические микроструктуры, показатель преломления в которых обеспечивается имплантированными областями, содержащими металлические наночастицы, характеризующиеся плазмонным поглощением. Кроме того, впервые на практике экспериментально показано эффективное распыление поверхности полимера при его имплантации ионами металла. Полученные результаты легли в основу новой технологии формирования дифракционной решетки на тонких слоях ПММА с наночастицами серебра, которая была защищена патентом РФ [4].

Работа выполнена при финансировании РФФИ, проект № 15-48-02525. Т.С. Кавецкий благодарит ГФФИ Украины, проекты № Ф40.2/019 и Ф52.2/003, а также

МОН Украины, проекты № 0114U002616 и 0114U002617.

Список литературы

1. Дифракционная нанофотоника. [под. ред. В.А. Соифер]. М.: Физматлит, 2011. – 680 с.
2. Свиридов Д.В. Химические аспекты имплантации высокоэнергетических ионов в полимерные материалы // Успехи химии. – 2002. – Т. 71, № 4. – С. 1–15.
3. Степанов А.Л. Фотонные среды с наночастицами, синтезированными ионной имплантацией. – Саарбрюккен: Lambert Acad. Publ., 2014. – 353 с.
4. Степанов А.Л., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Галяутдинов М.Ф., Осин Ю.Н. Дифракционная решетка на полимерной основе. // Патент России № 148395, 30.06.2015.
5. Fleming L.A.H., Wackerow S., Hourd A.C. et al. Diffractive optical element embedded in silver-doped nanocomposite glass // Opt. Express. – 2012. – V. 20. – P. 22579–22584.
6. Kreibitz U., Vollmer M. Optical properties of metal clusters. – Berlin: Springer, 1998. – 453 p.
7. Popok V.N., Hanif M. et al. Structure and plasmonic properties of thin PMMA // J. Pol. Sci. -2015. *in press*.
8. Stepanov A.L. in. Metal-polymer nanocomposites. [eds. L. Nicolais, G. Garotenuto]. Hoboken: J. Wiley and Sons, 2005. – P. 241–263.
9. Stepanov A.L., Abdullin S.N., Petukhov V.Y. et al. Formation of metal-polymer composites by ion implantation // Phil. Mag. B. – 2000. – V. 80. – P. 23–38.
10. Townsend P.D., Chandler P.J., Zhang L. Optical effects of ion implantation. – Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1994. – 167 p.