

Optička svojstva monokristalnog silicijuma implantiranog nisko-energetskim jonima srebra

ALMEDINA H. MODRIĆ-ŠAHBAZOVIĆ, Univerzitet u Tuzli,

Prirodno-matematički fakultet, Tuzla, Bosna i Hercegovina

MIRJANA M. NOVAKOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Beograd

NATAŠA M. BIBIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Beograd

IZET M. GAZDIĆ, Univerzitet u Tuzli,

Prirodno-matematički fakultet, Tuzla, Bosna i Hercegovina

ZLATKO LJ. RAKOČEVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 66.017/.018

DOI: 10.5937/tehnika1803325M

U ovom radu je ispitivan uticaj implantacije nisko-energetskih jona srebra na optička svojstva monokristalnog silicijuma. Si (100) podloge su implantirane Ag jonima, energije 60 keV, sa dozama implantacije u opsegu od 1×10^{13} - 1×10^{16} jona/cm². Sastav implantiranih Si podloga je određen korišćenjem Rutherford-ovog povratnog rasijanja, a optički spektri su dobijeni metodom spektroskopske elipsometrije. Pokazano je da se joni srebra nalaze u pod-površinskoj oblasti silicijuma, na dubini od ~33 nm. Sa porastom doze implantacije raste i koncentracija Ag jona u Si podlogama i, za najveću dozu od 1×10^{16} jona/cm², dostiže vrijednost od ~6 at.%. Pri dozi implantacije od 1×10^{14} jona/cm² uočena je pojava izražene apsorpcije u optičkim spektrima uzoraka, koja je rezultat rezonance površinskog plazmona (SPR) nanočestica srebra. Sa daljim porastom doze do 1×10^{16} jona/cm² SPR pik se pomjera ka većim talasnim dužinama. Dobijeni rezultati ukazuju da pri većim dozama implantacije interakcija između Ag nanočestica postaje značajan faktor koji dominira efektom rezonance površinskog plazmona srebra u Si podlogama.

Ključne reči: SPR efekat, silicijum, nanočestice srebra, jonska implantacija

1. UVOD

Zbog ekstremno malih dimenzija na nivou nanometra, mnoga svojstva nanostrukturnih materijala se fundamentalno razlikuju, a često su i superiorna, u odnosu na konvencionalne polikristalne i amorfne strukture.

Na primjer, nanokristalni materijali pokazuju bolja mehanička svojstva, povećanu difuzivnost, porast koeficijenta toplotnog širenja, superiorna magnetna, optička, elektrohemijaska, katalitička i strukturna svojstva u poređenju sa konvencionalnim polikristalnim materijalima. Kod ovakvih sistema malih dimenzija do iz-

ražaja posebno dolaze pojačana površinska ineterakcija i kvantno-mehanički efekti [1, 2].

Posebna pažnja u ovoj oblasti nauke je usmjerena ka istraživanju nanočestica plemenitih metala, jer omogućavaju pojavu fenomena poznatog kao rezonanca površinskog plazmona (surface plasmon resonance - SPR) [3-5]. SPR je rezultat kolektivnog oscilovanja provodnih elektrona u metalnim nanostrukturama i njihovog sprezanja sa upadnim elektromagnetnim poljem.

Rezultat ovog efekta je pojava rezonance u optičkim spektrima apsorpcije, transmisije ili refleksije plazmonskih materijala. Izučavanja plazmonskih nanočestica daju nova rješenja za mnoge probleme u oblasti visokih tehnologija kao što su optoelektronski uređaji, nanofotonika, fleksibilna elektronika, memorije, senzori, itd [6].

Nanočestice srebra (Ag), zlata (Au) i bakra (Cu) su od posebnog interesa i najčešće korišćeni plazmonski

Adresa autora: Almedina Modrić-Šahbazović, Univerzitet u Tuzli, Prirodno-matematički fakultet, Tuzla, Univerzitetska 4, Bosna i Hercegovina

e-mail: almedina.modric-sahbezovic@euntz.ba

Rad primljen: 25.12.2017.

Rad prihvaćen: 13.02.2018.

materijali zbog toga što pokazuju intenzivnu plazmonsku rezonancu u vidljivoj i bliskoj infracrvenoj oblasti [7, 8].

Kombinovanjem nanočestica plazmotskih materijala sa drugim materijalima mogu se dobiti novi funkcionalni materijali - nanokompoziti, koji osim karakteristika naslijeđenih od polaznih materijala, često ispoljavaju posebna svojstva koja nastaju uslijed njihovog međusobnog uticaja. Proteklih nekoliko godina posebna pažnja je usmjerena na sintezu nanostrukture prelaznih metala (npr. Ag, Cu, Au, Fe) u površinskim i pod-površinskim oblastima silicijuma (Si) i silicijum-dioksida (SiO_2) u cilju temeljnog razumijevanja dobijenih struktura, kao i poboljšanja njihovih elektronskih i optičkih svojstava zbog različitih tehnoloških primjena [9-13]. Sistemi sa metalnim nanočesticama ili nanoklasterima nalaze primjenu u oblasti plazmonike, fotonaponskih uređaja, medicine i biosenzora.

Uočeno je da veličina, oblik i raspodjela metalnih nanoklastera u silicijumskoj matrici imaju ključnu ulogu u svim oblastima primjena. Jedna od najpogodnijih metoda za sintezu nanočestica i nanoklastera u površinskoj oblasti supstrata je nisko-energetska jonska implantacija [14-15]. Ova tehnika omogućava kontrolu nad dubinom i koncentracijom implantiranih jona u datoj matrici. Pored toga, ovom metodom je moguće dostići koncentracije metalnih jona koje su znatno iznad njihove ravnotežne rastvorljivosti u datoj matrici.

U ovom radu je analiziran uticaj implantacije jona srebra, energije 60 keV, na svojstva mono-kristalnog silicijuma. Ispitivan je uticaj jonske doze i koncentracije Ag jona na optička svojstva materijala. Nađeno je da međusobna interakcija formiranih nanočestica u supstratu predstavlja ključni faktor za pomjeranje SPR pika sa porastom doze implantacije.

2. EKSPERIMENTALNA PROCEDURA

Monokristalne Si podloge (dopirane borom *p*-tip, debljine $\sim 550 \mu\text{m}$) su implantirane jednostruko naelektrisanim jonima srebra, energije 60 keV, sa dozama implantacije u opsegu od 1×10^{13} - 1×10^{16} jona/ cm^2 . Energija jona je određena tako da se najveći dio jona zaustavi u blizini površine supstrata. Na osnovu proračuna urađenog korišćenjem kompjuterskog programa SRIM-2008 [16] (The Stopping and Range of Ions in Matter), dobijeno je da je srednji projektovani domet za 60 keV Ag jone u silicijumu $R_p = 36 \text{ nm}$. Implantacije su izvedene na sobnoj temperaturi i u uslovima visokog vakuuma ($\sim 10^{-4} \text{ Pa}$).

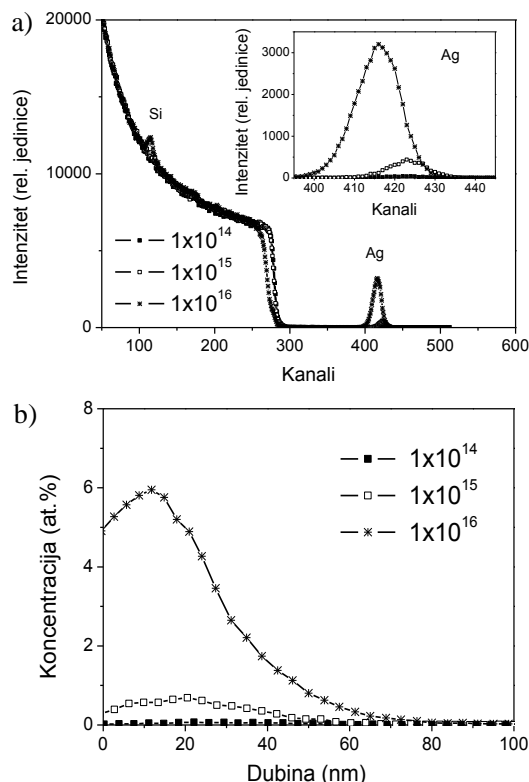
Da bi se izbjegao efekat „kanalisanja“ (channeling) tokom procesa implantacije supstrat je bio postavljen pod uglom od 7° u odnosu na snop upadnih jona. Struja snopa je tokom svih implantacija

održavana na 1–2 μA . U cilju homogenog ozračivanja, snop jona je pomoću sistema za horizontalno i vertikalno skretanje skaniran po čitavoj površini Si podloga.

Strukturna svojstva Si podloga nakon implantacije jonima Ag ispitivana su metodom Rutherford-ovog povratnog rasijanja (RBS), dok su optička svojstva analizirana pomoću metode spektroskopske elipsometrije (SE). RBS analiza je urađena sa 1 MeV He^{++} jonskim snopom, dobijenim pomoću Tandetron akceleratora. Povratno rasijane čestice su detektovane korišćenjem Si detektora sa površinskom barijerom, postavljenim pod uglom od $\theta = 170^\circ$. Analize svih spektara su urađene korišćenjem programskog paketa WinDF [17]. SE spektri su dobijeni pomoću HORIBA-Jobin Yvon UVIS elipsometra. Spektri su snimani u refleksionom modu pod upadnim uglom od 70° . Mjerenja su izvršena na sobnoj temperaturi u opsegu energija od 0,4-4,8 eV.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

RBS analiza je korišćena za određivanje sastava implantiranih Si podloga odnosno za određivanje dubinske raspodjele Ag jona u silicijumu.

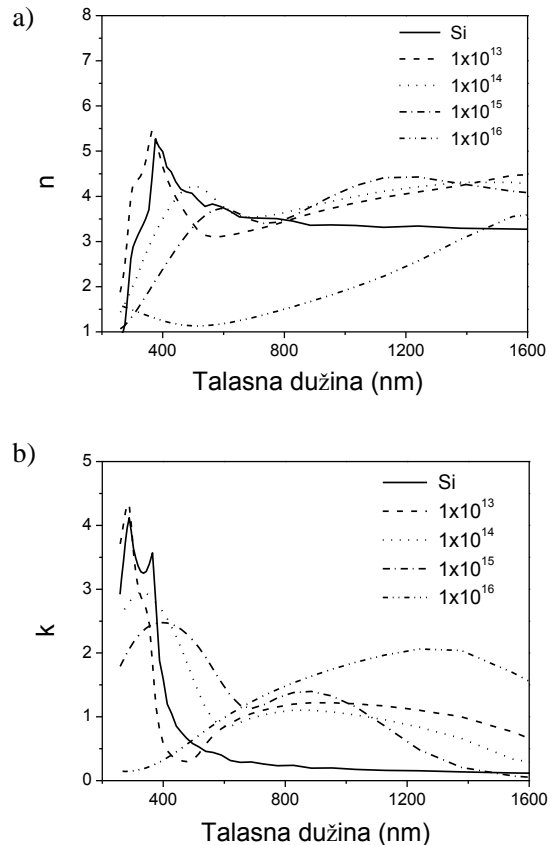


Slika 1 - Eksperimentalni RBS spektri Si podloge implantirane jonima Ag, energije 60 keV; u insetu je prikazan dio spektra koji odgovara Ag signalu (a); dubinski koncentracijski profili srebra dobijeni WinDF analizom (b).

Na slici 1(a) su prikazani tipični eksperimentalni RBS spektari silicijuma implantiranog Ag jonima pri energiji 60 keV i sa dozama od 1×10^{14} – 1×10^{16} jona/cm² (spektar za uzorak implantiran dozom od 1×10^{13} je izostavljen zbog malog intenziteta). Prvi dio spektra, na nižim vrijednostima energija, potiče od silicijuma, a drugi dio na većim energijama predstavlja signal srebra. Ovaj dio spektra je uvećan i prikazan u insetu. Možemo vidjeti da sa porastom doze signal srebra raste što ukazuje na povećanje koncentracije Ag u silicijumu. Da bismo odredili koncentraciju srebra u uzorcima, RBS spektri se moraju fitovati. Koncentracijski profili srebra dobijeni simuliranjem eksperimentalnih spektara pomoću programa WiNDF [17] su prikazani na slici 1(b). Rezultati pokazuju da je srebro implantirano u pod-površinsku oblast silicijuma, do dubine od ~ 70 nm. Koncentracija srebra raste sa jonskom dozom i dostiže vrijednost od približno 6 at.% (vrijednost maksimuma raspodjele) u sloju implantiranom sa najvećom dozom od 1×10^{16} jona/cm². Pored toga, može se uočiti da je za dozu implantacije od 1×10^{14} jona/cm² maksimum koncentracionog profila srebra na dubini od ~33 nm, što je u skladu sa teorijskim predviđanjima dobijenim korišćenjem kompjuterskog programa SRIM-2008 [16]. Sa porastom doze implantacije maksimumi raspodjele srebra se pomjeraju ka površini podloga. Ovo je rezultat efekta smanjenja debljine podloge uslijed rasprašivanja atoma sa površine, koji postaje izraženiji pri većim dozama implantacije.

Promjena optičkih svojstava monokristalnog Si nakon implantacije jonima srebra praćena je metodom spektroskopske elipsometrije. Dvije eksperimentalne vrijednosti, elipsometrijski uglovi ψ i Δ , povezani su sa odnosom koeficijenata refleksije za svjetlost polarizovanu paralelno i normalno na upadnu ravan. Iz mjerenih parametara elipsometrijskih uglova optički parametri materijala se dobijaju korišćenjem odgovarajućeg modela i fitovanjem eksperimentalnih rezultata. Slika 2 predstavlja zavisnost indeksa prelamanja n (a) i koeficijenta ekstinkcije k (b) od talasne dužine za silicijum implantiran srebrom pri energiji 60 keV i različitim dozama implantacije. Takođe, zbog poređenja na istoj slici su prikazane n i k vrijednosti koje odgovaraju čistom silicijumu. Može se uočiti da pri dozi od 1×10^{13} jona/cm² nema nikakvih promjena u spektrima u odnosu na referentne Si spektre. Značajne promjene u spektrima se uočavaju pri dozi implantacije od 1×10^{14} jona/cm². Na grafiku zavisnosti koeficijenta ekstinkcije od talasne dužine, vidimo da je izražena apsorpcija u oblasti vidljivog dijela spektra. Uočene promjene su rezultat doprinosa koji potiče od rezonance površinskog plazmona Ag nanočestica. Pojava SPR pika je u skladu sa Mie-ovom teorijom [18]. Ovo potvrđuje da je u toku procesa implantacije došlo

do formiranja nanočestica srebra u Si. Sa daljim porastom doze do 1×10^{16} jona/cm² SPR pik se pomjera ka većim talasnim dužinama, a takođe postaje širi i manje intenzivan.



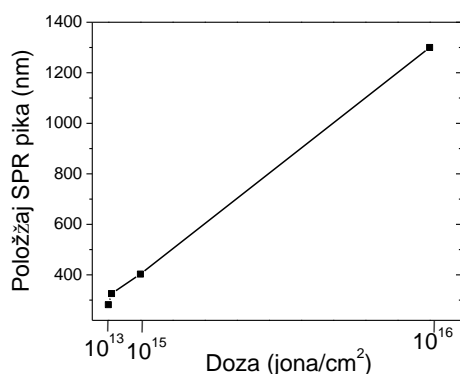
Slika 2 - Zavisnost indeksa prelamanja, n (a) i koeficijenta ekstinkcije, k (b) od talasne dužine za Si podloge implantirane sa 60 keV jonima Ag, pri različitim dozama implantacije

Da bi se dodatno razjasnila promena talasne dužine SPR pika nanočestica srebra, na slici 3 je prikazana zavisnost položaja SPR pika od doze implantiranih Ag jona pri energiji 60 keV. Uočava se da talasna dužina SPR pika raste sa porastom jonske doze. Klasična Mie-ova teorija opisuje SPR za male, izolovane sferne čestice, tj. za malu zapreminsku koncentraciju čestica V ($V \ll 1$).

Sa porastom doze raste i koncentracija srebra i interakcija između čestica ne može biti zanemarena, pa Mie-ova teorija nije pogodna za interpretaciju optičkih svojstava Si podloga. U tom slučaju za interpretaciju rezultata je pogodnija Maxwell-Garnett-ova teorija [19]. Na osnovu ove teorije talasna dužina SPR pika je data izrazom:

$$\lambda_{SPR} = \lambda_p \left(\frac{2+q}{1-q} \varepsilon_{ext} + 1 \right)^{1/2} \quad (1)$$

gdje je $\lambda_P = 2\pi c/\omega_P$ talasna dužina plazmona za veće čestice ("bulk") Ag, $\omega_P = 9.2$ eV, ϵ_{ext} je među-čestična dielektrična funkcija i q je zapreminski udio metalnih nanočestica. Kako raste jonska doza srebra raste i faktor q i, kao rezultat, SPR pik se pomjera ka većim talasnim dužinama.



Slika 3 - Zavisnost položaja SPR pika od doze implantiranih Ag jona

4. ZAKLJUČAK

Monokristalne Si podloge su modifikovane niskoenergetskim jonima srebra (60 keV), korišćenjem metode jonske implantacije. Uzorci su implantirani do različitih doza, u opsegu od 1×10^{13} - 1×10^{16} jona/cm². Pokazano je da se joni srebra nalaze na dubini ~33 nm ispod površine silicijuma, sa maksimalnom koncentracijom od ~6 at.%. Optički parametri n i k se značajno mijenjaju za doze implantacije u opsegu od 1×10^{14} - 1×10^{16} jona/cm². Karakteristični apsorpcioni pikovi u spektrima koeficijenta ekstinkcije odgovaraju SPR pikovima srebra, potvrđujući formiranje Ag nanočestica tokom procesa implantacije. Takođe, uočeno je da se sa porastom doze implantacije SPR pik pomjera ka većim talasnim dužinama. Pomjeranje SPR pika se može korelisati sa povećanjem međusobne interakcije između formiranih nanočestica. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da koncentracija Ag jona u Si podlogama potpuno dominira efektom površinskog plazmona srebra u silicijumu.

5. ZAHVALNICA

Ova istraživanja su urađena u okviru projekta III 45005 Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. Zahvaljujemo se Igoru Peterki na pomoći u toku rada na jonskom implanteru, kao i prof. dr Carstenu Ronningu, Univerzitet u Jeni, Njemačka, koji nam je omogućio snimanje RBS spektara.

LITERATURA

[1] J Scholl JA, Koh AL, Dionne JA, *Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles*, 422/ Nat., Vol 483/22 421, 2012.

[2] Stockman MI, *Nanoplasmonics: The physics behind the applications*, Phys. Today 64 (2) 39, 2011.

[3] Garcia MA, *Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications*, J. Phys. D 44 (28), 283001, 2011.

[4] Kreibig U, Vollmer M, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer, Berlin, 1995.

[5] Raza S, Kadkhodazadeh S, Christensen T, Di Vece M, Wubs M, Mortensen NA, Stenger N, *Multipole plasmons and their disappearance in few-nanometre silver nanoparticles*, Nat. commun., 6:8788 5, 2015.

[6] Murray WA, Barnes WL, *Plasmonic Materials*, Adv. Mater. 19 (22), 3771, 2007.

[7] Milz S, Rensberg J, Ronning C, Wesch W, *Correlation between damage evolution, cluster formation and optical properties of silver implanted lithium niobate*, Nucl. Instrum. Meth. B 286 67, 2012.

[8] Wolf S, Rensberg J, Stöcker H, Abendroth B, Wesch W, Ronning C, *Utilizing dynamic annealing during ion implantation: synthesis of silver nanoparticles in crystalline lithium niobate*, Nanotechnology 25 135611, 2014.

[9] Velazquez A, Sosa C, Fernandez LR, *Controlled anisotropic deformation of Ag nanoparticles by Si ion irradiation*, Phys. Rev. B 74 245425, 2006.

[10] Wu XL, Xiong SJ, Siu GG, Huang GS, Mei YF, Zhang ZY., Deng SS, Tan C, *Optical emission from excess Si defect centers in Si nanostructures*, Phys. Rev. Lett. 91 (15), 157402, 2003.

[11] Joseph B, Mohapatra S, Lenka HP, Kuir PK, Mahapatra DP, *Size saturation in low energy ion beam synthesized Au nanoclusters and their size redistribution with O irradiation*, Thin Solid Films 492 (1-2) 35, 2005.

[12] Seo HW, Chen QY, Rusakova IA, Zhang ZH, Wijesundera D, Yeh SW, Wang XM, Tu LW, Ho NJ, Wu YG, Zhang HX, Chu WK, *Formation of silver nanoparticles in silicon by metal vapor vacuum arc ion implantation*, Nucl. Instrum. Meth. B, 292 (0) 50, 2012.

[13] Yang L, Li GH, Zhang LD, *Effects of surface resonance state on the plasmon resonance absorption of Ag nanoparticles embedded in partially oxidized amorphous Si matrix*, Appl. Phys. Lett., Vol. 76, No. 12, 1537, 2000.

[14] Meldrum A, Haglund RF, Lynn A, Boatner C, White W, *Nanocomposite Materials Formed by Ion Implantation*, Adv. Mater., 13, No. 19, 1431, 2001.

- [15]Bibić N, Milinović V, Lieb KP, Milosavljević M, Schrempel F, *Enhanced interface mixing of Fe/Si bilayers on preamorphized silicon substrates*, Appl. Phys. Lett. 90 051901, 2007.
- [16]Ziegler JF, Biersack JP, Littmark U, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon Press, New York, 1985. (in USA); code SRIM2003: <http://www.srim.org>
- [17]Barradas NP, Jeynes C, Webb RP, *Simulated annealing analysis of Rutherford Backscattering data*, Appl. Phys. Lett., 71 291, 1997.
- [18]Kriebig U, Vollmer M, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer Series in Material Science, Berlin Heidelberg, pp. 25, 1996.
- [19]Xu G, Huang CM, Jin P, Tazawa M, Cheng DM, *Nano-Ag on vanadiumdioxide. I. Localized spectrum tailoring*, J. Appl. Phys. 104 053101, 2008.

SUMMARY

OPTICAL PROPERTIES OF LOW-ENERGY AG ION IMPLANTED MONOCRYSTALLINE SILICON

The present paper investigates the effects of low-energy silver ions implantation on the optical properties of monocrystalline silicon. Si(100) wafers were implanted with 60 keV Ag ions, to the fluences in the range of 1×10^{13} - 1×10^{16} ions/cm². Composition of the implanted Si samples was analysed by means of Rutherford backscattering spectrometry and the optical spectra were obtained by spectroscopic ellipsometry measurements. The results revealed that the Ag ions are situated in the near-surface region of silicon, at depths of ~ 36 nm. When ion fluence of Ag ions was increased the concentration of Ag was also increased and for the highest ion fluence of 1×10^{16} ions/cm² reach the value of ~ 6 at.%. At the fluence of 1×10^{14} ions/cm² a strong absorption in the optical spectra has been observed, which is associated with the excitation of surface plasmon resonance (SPR) of Ag nanoparticles. The position of the SPR peak shifted in the range of 326-1300 nm when the Ag ion fluence was varied up to 1×10^{16} ions/cm². The results suggest that for higher implantation fluences the interaction between the Ag nanoparticles become important parameter which dominate the surface plasmon resonance effect of silver in Si.

Key words: SPR effect, silicon, silver nanoparticles, ion implantation