

离子注入 SiO₂ 玻璃的光吸收研究

冯 逸 平

(中国科学院上海冶金研究所离子束开放研究实验室)

提 要

本文用卢瑟福背散射和光吸收技术研究了高剂量 Ag 离子注入 SiO₂ 玻璃以及退火后的状况。吸收光谱测量表明, 注入的 Ag 离子聚集形成了胶态粒子, 其等离子共振峰的极大值在 400 nm 处。运用米 (Mie) 理论和德拜 (Doyle) 方法, 根据测得的等离子共振峰的光宽度, 估算出 Ag 胶态粒子的半径约为 18 Å。

关键词: 离子注入; 光吸收; 胶态粒子。

一、引 言

七十年代, Arnold^[1] 研究了气体离子 (H⁺, He⁺, B⁺, O⁺, Kr⁺, Xe⁺) 注入非晶态 SiO₂ 后的状况, 吸收光谱测量表明, 除 H⁺ 以外, 其它离子注入所产生的缺陷吸收峰在 245 nm 处 (B₂ 带), 并认为它由双重带电的氧空位所致。他们^[2] 还研究了 Au、Ag 离子注入 Li—Al—Si 玻璃后的扩散和聚集状况, 注入的 Au 在退火温度为 500~800°C 时, 产生短程扩散而形成了胶态粒子, 其半径为 30~50 Å。而 Ag 一经注入就形成了胶态粒子, 其半径随退火温度而变化, 在退火温度为 200~400°C 时, 就发现 Ag 扩散到玻璃的表面。

本文主要报道 Ag 离子注入非晶态 SiO₂ 玻璃的研究工作, 运用金属球状粒子与电磁波相互作用的消光米理论以及德拜指出的近似自由电子计算方法, 着重分析了 Ag 胶态粒子的光学性能和吸收光谱测量结果, 计算了 SiO₂ 玻璃中 Ag 胶态粒子的大小, 并结合卢瑟福背散射测量结果, 对胶态粒子的扩散行为作了讨论。

二、基本 原 理

胶态粒子是由许多原子聚集而成, 可用经典的麦克斯韦电磁理论来处理, 在忽略了散射后, 由米给出的吸收部分消光系数 k 为^[3]

$$k = -\frac{N'V6\pi}{\lambda'} I_m \left(\frac{n_c^2 - n_0^2}{n_c^2 + 2n_0^2} \right), \quad (1)$$

式中消光系数 k 的单位为 cm⁻¹, N' 为单位体积中的胶态粒子数, V 为胶态粒子的体积, λ' 为介质中的光波长, n_c 为金属的复折射率, n_0 为介质在中频带的实折射率, 并被视作常数。

德拜运用自由电子模型来处理金属粒子^[4], 则表征金属的复折射率为

$$n_0 = \left[1 + 4\pi \left(i \frac{\omega}{\sigma_0} - \frac{\omega^2 m}{N_0 e^2} \right)^{-1} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

将(2)式代入(1)式得

$$k = \frac{9N'V n_0^3 \omega_0^4}{4\pi c \sigma_0} \left[\frac{\omega_2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\Delta\omega_{1/2})^2 \omega^2} \right], \quad (3)$$

$$\left. \begin{aligned} \omega_0^2 &= \omega_c^2 / (1 + 2n_0^2), \\ \omega_c^2 &= 4\pi N_0 e^2 / m, \\ \Delta\omega_{1/2} &= N_0 e^2 / m \sigma_0, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

式中 ω_0 为最大吸收角频率, ω 为光频率, c 为光速, σ_0 为金属在频率为零时的电导率, $\Delta\omega_{1/2}$ 为胶态吸收峰的半宽度, ω_c 为紫外光透射金属的临界频率, N_0 为单位体积金属中的价电子数, e 和 m 分别为电子的电荷量和质量。

根据频率和波长的转换关系, 由(4)式得到最大吸收处的波长为

$$\lambda_0 = (1 + 2n_0^2)^{1/2} \lambda_c, \quad (5)$$

式中 λ_c 是紫外光透射金属的临界波长。将 $\omega = \omega_0$ 代入(3)式, 得到最大消光系数为

$$k_m = N'V \frac{2}{n_0} \left(\frac{3n_0^2}{1 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{4\pi}{c} \sigma_0. \quad (6)$$

由此可见, 胶态吸收峰的位置和半宽度都与 σ_0 有关, 对于胶态粒子, 一个比较好的选择是用 Kittel 指出的^[5]

$$\sigma_0 = N_0 e^2 A / m v_F, \quad (7)$$

式中 A 为电子处在费米能量的平均自由程, v_F 为电子的费米速度。在胶态粒子中, 电子的平均自由程为电子与粒子壁的碰撞距离, 它不可能大于胶态粒子的直径但远远大于金属原子的直径, 故可认为每个自由程都开始和终止在表面, 当电子从表面反射时, 平均自由程就约等于胶态粒子的半径 r , 则(4)式第三式变为

$$\Delta\omega_{1/2} = v_F / r, \quad (8)$$

(8)式为我们提供一个根据胶态吸收峰的半宽度来估算胶态粒子半径的方法。

三、实验过程

经过光学抛光的厚度为 0.5 mm 的 SiO_2 玻璃, 用酒精清洗后作为衬底材料。在 150 keV Danfysik 离子注入机上, 以纯度为 99.97% 的银箔作为固体离子源, 加速后垂直注入到衬底上。注入能量为 120 keV, 剂量为 5×10^{16} ions/cm², 束流强度为 $1 \sim 3 \mu\text{A/cm}^2$, 系统真空度为 2×10^{-6} Torr, 整个注入过程都见在室温下进行的。注入后的样品, 分别在空气中常规退火 30 min, 为防止沾污样品置于一石英管中再放入炉管内, 退火的温度从 300°C 至 700°C。

卢瑟福背散射测量是在 4.2 MeV Dynamitron 加速器上进行的, 2 MeV 的 He^+ 为分析束用以确定 Ag 在 SiO_2 中的浓度、深度分布, 系统的能量分辨率为 20 keV。

吸收光谱测量是在室温下进行的, 所用仪器为紫外, 可见分光光度计 (UV-250 Shimadzu, Japan) 一块未经注入的 SiO_2 玻璃被置于参考光通过的路径上, 用以消除衬底材料的背景影响。

四、结果和讨论

高剂量 Ag 离子注入 SiO₂ 玻璃以后, Ag 离子的浓度分布基本上为高斯分布。以 2 MeV

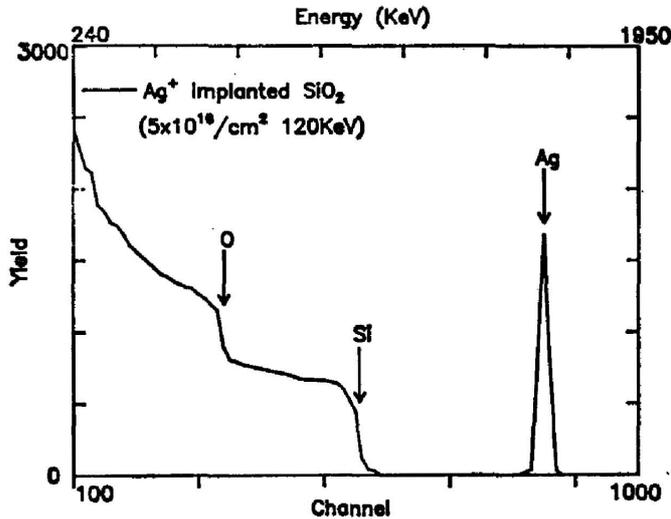


Fig. 1 Backscattering spectrum of 2 MeV He⁺ ions from a SiO₂ glass implanted with 5×10^{16} 120 keV Ag⁺ ions/cm²

He⁺ 为分析束得到的背散射能谱如图 1 所示, 图中箭头分别标出为 O、Si、Ag 在 SiO₂ 玻璃中的位置。根据能量与深度的转换关系, 用 Ag 信号峰距表面的位移, 计算出 Ag 离子的平均投影射程为 658 Å, 射程距离为 268 Å。由此可知, 高浓度的 Ag 离子都聚集在 SiO₂ 玻璃的近表面区域。样品退火以后的背散射测量表明, 在温度为 500°C 以上, Ag 信号峰的位置向高能量方面移动了 450 Å 以上, 这说明 Ag 离子簇向 SiO₂ 玻璃的表面方向扩散。

Ag 注入 SiO₂ 玻璃以及退火后的吸收光谱如图 2 所示, 在波长为 400 nm 处的吸收峰为 Ag 胶态粒子的等离子共振特征峰, 因为松散的离子和原子是不可产生这种具有块状金属特征的等离子共振的。表 1 给出了退火前后从吸收光谱中观察到的 Ag 胶粒吸收峰的位置、半宽度, 以及由 (8) 式计算出的胶态粒子半径。

本实验中, Ag 离子一经注入就聚集形成了胶态粒子, 这和 Ag 注入 Li—Al—Si 玻璃的情况相同, 它是由于室温下离子注入过程中产生的热效应所造成。注入过程中辐射损伤引起的大量空位簇都集中在 SiO₂ 玻璃的近表面区域, 退火以后, Ag 胶粒可能占据这些空位而产生向表面方向的扩散。Ag 胶态粒子的大小在退火前的基本上无变化, 这可能是因为高剂量注入使 Ag 的浓度在损伤区达到成核结晶的临界值。对于很小的胶态粒子 ($r = 10 \sim 100$ Å), 不能根据其吸收峰的位置来确定其大小, 也不能将块状金

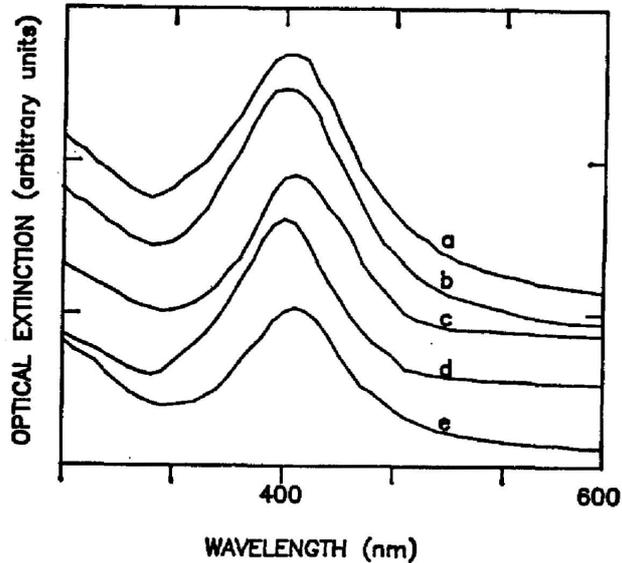


Fig. 2 Optical absorption spectra of Ag⁺ implanted SiO₂ glass and subsequently annealing. Curves (a): RT, (b); 300°C, (c): 500°C, (d) 600°C, (0): 700°C

Table 1 Parameters of Ag colloid in SiO₂ glass

| $T(^{\circ}\text{C})$ | $\lambda_0(\text{nm})$ | $\Delta\omega^{1/2}(\text{s}^{-1})$ | $r(\text{\AA})$ |
|-----------------------|------------------------|-------------------------------------|-----------------|
| room temperature | 400 | 8.0×10^{14} | 17.4 |
| 300 | 398 | 7.9×10^{14} | 17.6 |
| 500 | 402 | 7.4×10^{14} | 18.8 |
| 600 | 398 | 7.4×10^{14} | 18.8 |
| 700 | 401 | 7.9×10^{14} | 18.5 |

属的 σ_0 代入(4)式计算吸收峰的半宽度(和实验值的误差有几十倍)。Ag 离子注入 SiO₂ 玻璃后的吸收光谱中没有出现类似气体离子注入造成的缺陷吸收峰(B_2 带)。谱中消光强度的变化和样品的位置、转向有关尚未精确测定。

衷心感谢 W. Roth 教授和 P. Wang 博士对此工作的指导和帮助。

参 考 文 献

- [1] G. W. Arnold; *IEEE Trans. Nucl. Sci.* (USA), 1973, NS-20, No. 6 (Dec), 220~223.
- [2] G. W. Arnold, J. A. Borders; *Inst. Phys. Conf. Ser.*, 1976, No. 28, 121~126.
- [3] G. Mie; *Ann. Physik*, 1908, 25, 377.
- [4] W. T. Doyle; *Phys. Rev.*, 1958, 111, No. 4 (Aug), 1067~1072.
- [5] C. Kittel; *«Introduction to Solid State Physics»*, (John Wiley and Sons. Inc., New York, 1953), 240.

Optical absorption study of Ag⁺ implanted SiO₂ glass

FENG YIPING

(Job Beam Laboratory, Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

(Received 4 January 1989; revised 20 March 1989)

Abstract

High dose Ag⁺ implanted SiO₂ glass and subsequently annealing were investigated by Rutherford backscattering and optical absorption techniques, optical absorption spectra showed that the implanted Ag⁺ coalesce into colloidal particles, the plasma resonance maximum is at 400 nm. The Ag colloid of 18 Å in radius was estimated from measurements of the half-width of the plasma resonance by using the Mie theory and Doyle method.

Key words: ion implantation; optical absorption; colloidal particle.