

Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity Karlovy

Habilitační práce
Modifikace a charakterizace materiálů energetickými ionty

RNDr. Anna Macková, Ph.D.
Ústav jaderné fyziky AV ČR
Oddělení neutronové fyziky
Laboratoř jaderných analytických metod
2013

Velmi ráda bych poděkovala a vyslovila uznání všem, bez nichž bych nedosáhla výsledků, které jsou prezentovány v této práci, všem vědeckým kolegům a technikům laboratoře Tandetronu. Především Doc. Vladimíru Hnatowiczovi, CSc. a Dr. Raineru Groetzschelovi, pod jejichž vlídným vedením a s jejichž podporou jsem mohla realizovat svou vědeckou práci jak v Ústavu jaderné fyziky AV ČR, tak v rámci stáží v Helmholtz-Zentrum, Dresden-Rossendorf a současně jsou tito kolegové mentory a přáteli na mé vědecké dráze.

Obsah

Úvod	7
1 Zdroj energetických iontů – urychlovač Tandetron	9
2 Použití iontových svazků pro analýzu materiálů	12
2.1 Spektrometrie zpětně odražených iontů	12
2.2 Metoda RBS-kanálování	16
2.3 Metoda ERDA a konstrukce „Time of Flight“ (TOF) detektoru	18
3 Příprava nanostruktur iontovou implantací	22
3.1 Implantace vysoko-energetických iontů produkovaných urychlovačem Tandetron	23
3.2 Implantace nízko-energetických iontů produkovaných implantátorem	23
4 Charakterizace struktur připravených iontovou implantací jadernými analytickými metodami	27
4.1 Optické struktury připravené iontovou implantací Ag^+ a Au^+ iontů	27
4.1.1 Implantace iontů Au^+ , Ag^+ s energiemi 330 keV do skel s následným žíháním a tvorbou nanočástic	29
4.1.2 Implantace iontů Au^+ s energiemi 1,7 MeV do skel s následným žíháním a tvorbou nanočástic	31
4.2 Příprava struktur pro optiku implantací iontů Er^+ do LiNbO_3	33
4.2.1 LiNbO_3 a způsoby dopace	33
4.2.2 Strukturální a prvková analýza LiNbO_3 metodami ERDA a RBS-kanálování	36
4.3 Příprava nanostruktur v polymerech metodou iontové implantace kovových iontů	40
4.3.1 Aplikace nanostruktur připravených v polymerech	40
4.3.2 Polymery implantované Ni^+ a Co^+ ionty s energií 40 - 80 keV	42
5 Degradace materiálů energetickými ionty a studium energetických ztrát iontů v polymerech	48
5.1 Studium strukturální modifikace PEEK, PI a PET polymerů po ozařování ionty	48
5.2 Studium energetických ztrát iontů Li^{n+} a C^{n+} v PC a PP	50
6 Závěr	55
7 Soubor publikací	57

Seznam obrázků

Obr. 1.1	Schéma urychlovače Tandetron MC 4130	9
Obr. 1.2	Schéma iontového zdroje duoplasmatron.	10
Obr. 1.3	Schéma iontového odprašovacího zdroje (sputter source)	11
Obr. 1.4	Výtěžky různých nábojových stavů Si^{n+} a Au^{n+} iontů při standardních provozních podmínkách stripperu - simulace	11
Obr. 2.1	Schéma detekce zpětně odražených energetických iontů – princip metody RBS	13
Obr. 2.2	Závislost kinematického faktoru K pro rozptylový úhel $\theta = 170^\circ$ na hmotnostech terčových rozptylových jader pro různé projektilové ionty	14
Obr. 2.3	Příklady simulovaných RBS spekter vrstvy Cr a Fe (Cr:Fe = 1:1) o tloušťce 5×10^{17} atomů/cm ² na Si substrátu ($\theta = 170^\circ$)	16
Obr. 2.4	Zobrazení 3D spektra výtěžků iontů při rotaci krystalu	17
Obr. 2.5	Srovnání spektra zpětně odražených He^+ iontů se vstupní energií 2MeV a spektra zpětně odražených iontů, kdy ionty dopadají na krystalický vzorek podél hlavní krystalografické osy (aligned)	18
Obr. 2.6	Experimentální uspořádání ERDA metody pro kvantitativní analýzu a hloubkové profilování vodíku	19
Obr. 2.7	Schéma TOF-teleskopu pro metodu TOF-ERDA	19
Obr. 2.8	Příklad TOF-ERDA spekter 200 nm vrstvy LiF napařené na substrátu uhlík (glassy carbon) naměřených se svazkem iontů Cu^{6+} s energií 15,4 MeV	20
Obr. 3.1	Přehled iontových tras umístěných u urychlovače Tandetron	24
Obr. 3.2	Zařízení používaná pro implantaci iontů - schéma typického implantátoru	25
Obr. 4.1	Srovnání hloubkových profilů implantovaného Ag^+ 330 keV ve sklech s různým obsahem Na_2O (uvedeno v atomárních %). Simulace hloubkového profilu implantovaných Ag^+ iontů programem SRIM	30
Obr. 4.2	Výsledek obrazové analýzy TEM fotografií, distribuce velikostí Ag nanočástic v různých typech skel	31
Obr. 4.3	RBS spektrum skla GIL 49 implantovaného 1,7 MeV Au^+ ionty s fluencí 1×10^{15} cm ⁻² a hloubkový koncentrační profil Au	32
Obr. 4.4	Jednotka hexagonální krystalické struktury LiNbO_3 s vyznačenými pozicemi obsazenými Li, Nb a O atomy	34

Obr. 4.5	Srovnání náhodného (random) RBS spektra se spektrem ve směru hlavní krystalické osy (aligned) Er:LiNbO ₃ a Er: LiNbO ₃ modifikovaného protonovou výměnou	37
Obr. 4.6	Hloubkové profily Er v LiNbO ₃ implantovaném s energií 330 keV, s fluencí $2,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, 7° mimo osu kolmou na krystalografickou orientaci, pro krystalografické řezy Z $\langle 0001 \rangle$ a X $\langle 11 - 20 \rangle$	39
Obr. 4.7	Hloubkové profily Ni stanovené metodou RBS v polymerech implantovaných při energii 40 keV v rozmezí implantačních fluencí $0,25 \times 10^{17} - 1,25 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$	43
Obr. 4.8	Hloubkové profily atomů Co implantovaných při energii 40 keV v rozmezí implantačních fluencí $0,2 \times 10^{17} - 1,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$	44
Obr. 4.9	Elektrický plošný odpor implantovaného PET, PI a PEEK v závislosti na použité implantační fluenci Co ⁺ , 40 keV	45
Obr. 4.10	TEM mikrofotografie Ni nanočástic v polymerech připravených iontovou implantací Ni ⁺ iontů, 40 keV a fluencí $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$	46
Obr. 4.11	Sumarizace distribuce velikostí Co nanočástic v jednotlivých typech polymeru určených pomocí obrazové analýzy mikrofotografií pořízených metodou TEM.	47
Obr. 5.1	Uspořádání experimentu měření energetických ztrát iontů v polymerních fóliích	50
Obr. 5.2	Spektrum C ⁴⁺ iontů rozptýlených pod úhlem 170° na Au vrstvě po průchodu a před průchodem PP fólií	51
Obr. 5.3	Závislost lineární brzdné schopnosti $S(E_{av})$ Li ⁿ⁺ iontů na střední energii iontů E_{av} v rozsahu energií 3,8–5,4 MeV pro PC a 3,7–5,2 MeV pro PP ve srovnání se simulací programem SRIM	52
Obr. 5.4	Redukovaný energetický straggling Ω/Ω_B pro ionty Li ⁿ⁺ v PC v závislosti na střední energii Li ⁿ⁺ iontů E_{av}	54

Seznam tabulek

Tab. 4.1	Složení silikátových skel použitých pro iontovou implantaci	28
Tab. 4.2	Popis použitých krystalografických řezů LiNbO ₃ . Převzato z [28]	34

Úvod

Svazky energetických iontů se využívají k modifikaci povrchových vrstev pevných látek a pro analýzu jejich složení a struktury. Skupinu analytických metod využívající energetické ionty nazýváme jaderné analytické metody případně iontové analytické metody (Ion Beam Analysis – IBA). Tyto metody mají řadu unikátních vlastností, pro které nemohou být nahrazeny jinými alternativními postupy při kvalitativní a kvantitativní analýze materiálů. V laboratoři jaderných analytických metod Ústavu jaderné fyziky AV ČR v. v. i. (ÚJF AVČR) se pro tyto účely využívá elektrostatický urychlovač typu Tandetron 4130 MC od firmy High Voltage Engineering Europe B.V. Urychlovač poskytuje svazky iontů od vodíku po zlato s iontovými toky do jednotek mA a energiemi od stovek keV do desítek MeV. Urychlovač je jediný svého druhu v ČR a umožňuje podstatným způsobem rozšířit analytické možnosti, zavést nové způsoby modifikace látek a syntézy nových materiálů a struktur.

V průběhu posledních let byly v laboratoři jaderných analytických metod vybudovány aparatury pro analýzy metodou protonové fluorescenční analýzy (PIXE), pružným rozptylem nabitých částic (RBS, ERDA) a různými jadernými reakcemi (PIGE, NRA). Široce pojatý interdisciplinární výzkum se provádí v těsné spolupráci se specializovanými pracovišti v ČR a v zahraničí. Naše výzkumná činnost je zaměřena zejména na sledování procesů vytváření tenkých vrstev a vrstevnatých struktur s význačnými mechanickými, elektrickými, magnetickými, optickými, chemickými a biologickými vlastnostmi a na studium fyzikálních a chemických procesů, které v těchto strukturách probíhají při průchodu energetických nabitých částic. Pozornost se věnuje také analýze vzorků životního prostředí, biologických objektů a vzorků pro lékařský výzkum. Analýzy prováděné v ÚJF jsou nepostradatelné pro vývoj nových progresivních materiálů.

Při bombardování látek energetickými ionty dochází k jejich interakci s atomy oza-

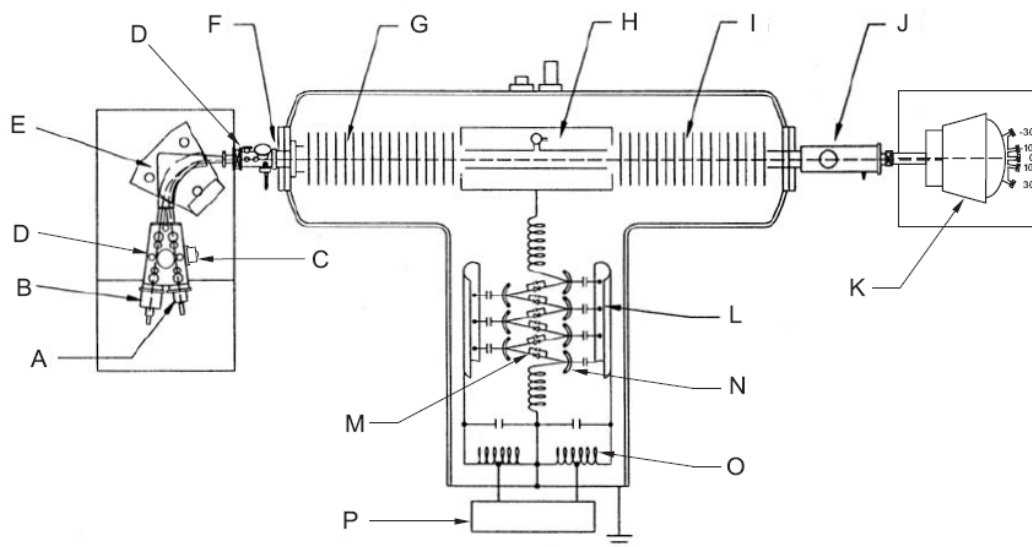
řované látky a produkci sekundárního záření. V závislosti na energii a hmotnosti dopadajících iontů vzniká charakteristické rtg. záření, sekundární elektrony, dochází k elastickému rozptylu iontů, emisi vyražených terčových částic, případně jsou emitovány produkty jaderných reakcí energetických iontů a jader terčového materiálu tj. gama záření a další částice. Produkty reakcí, které vznikají při průchodu nabitých částic látkou lze evidovat a určit statistickou distribuci těchto produktů podle energie případně doby letu (energetická a časová spektra nabitých částic nebo energetická spektra rtg. či gama záření). energii, intenzitu, úhlové rozdělení a další parametry sekundárního záření lze měřit a získané údaje lze využít pro kvalitativní a kvantitativní analýzu prvkového složení, hloubkového profilování prvků, pro studium strukturálních změn krystalických materiálů a v neposlední řadě pro studium energetických ztrát nabitých částic v pevné látce. Získaná experimentální data jsou dále využívána pro charakterizaci složení struktur v materiálovém výzkumu, při studiu radiačního poškození, v dozimetrii, při studiu účinných průřezů jaderných reakcí a dalších oborech.

Cílem této práce je podat přehled o aplikacích iontových svazků vysokých energií při modifikaci a charakterizaci materiálů, při studiu procesů probíhajících v pevné látce po dopadu energetického záření a představit jaderné analytické metody používané v Laboratoři Tandetronu ÚJF AV ČR. Dále jsou v práci popsány typické aplikace jaderných analytických metod (IBA) v materiálovém výzkumu, v oblasti přípravy a charakterizace nanostruktur pro optiku, fotoniku a elektroniku a výsledné význačné vlastnosti materiálů připravených iontovou modifikací a následně charakterizovanými metodami IBA.

Součástí práce je soubor nejvýznamnějších publikací ve výše zmíněných oblastech, které byly publikovány v letech 2006 - 2012. V rámci výzkumných prací popsaných v habilitační práci bylo obhájeno 5 diplomových prací (FJFI ČVUT, MFF UK, VŠCHT, Univerzita J. E. Purkyně), 1 disertační práce (VŠCHT) a v současné době jsou 2 disertační práce ve fázi dokončování (Univerzita J. E. Purkyně).

1 Zdroj energetických iontů – urychlovač Tandetron

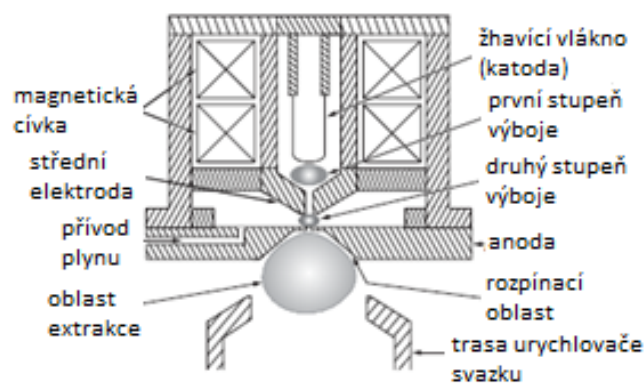
Elektrostatické urychlovače tandemového typu (např. Tandetry) umožňují dvojnásobné urychlení iontů pomocí jediného urychlovacího napětí, čímž se dosáhne vedle nižší spotřeby energie vyšších energií iontů v porovnání s typově staršími elektrostatickými urychlovači Van de Graaffova typu. Na počátku urychlovacího procesu se produkují jedinkrát záporně nabitě ionty v iontovém zdroji (viz obr. 1.2 a 1.3) a následně jsou urychlovány rozdílem potenciálů U_T mezi vstupní uzemněnou a kladně nabitou elektrodou, tzv. vysokonapětovým terminálem, který se nachází ve středu urychlovače. Při průchodu terminálem záporně urychlené ionty procházejí přebíjecí komorou (gas stripper) naplněnou



Obrázek 1.1: Schéma urychlovače Tandetron MC 4130. Převzato z [2]. Označené části: Iontový zdroj- duoplazmatron (A), Cs odprašovací iontový zdroj (B), Li kanál pro přebíjení záporných iontů (C), iontová optika (D), usměrňovací magnet (E), Q-čočky (F), nízkenergetická urychlovací trubice (G), vysokonapětový terminál a stripper (H), vysokoenergetická urychlovací trubice (I), kvadrupólové čočky (J), rozdělovací magnet (K), RF řídicí elektrody (L), usměrňovací diody (M), spojovací kroužky (N), cívky RF oscilátoru (O), ovladač radiofrekvenčního (RF) buzení (P).

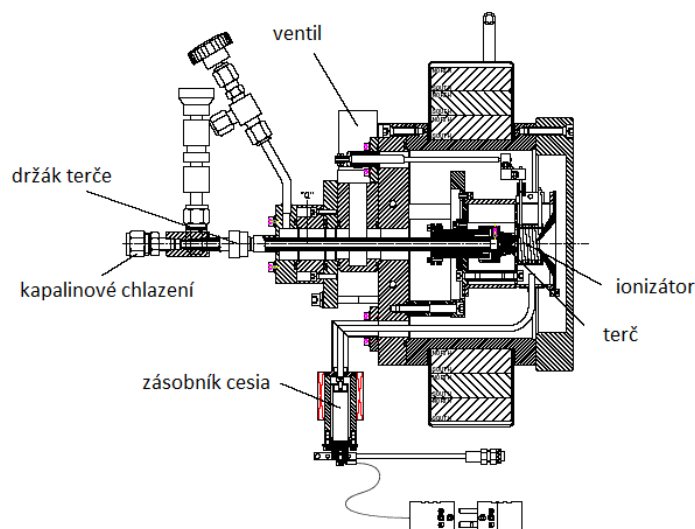
řídkým plynem (dusík), v němž ztrácejí část svých elektronů a stávají se tak kladně nabitými ionty (viz obr. 1.1). Přebíjením jsou současně produkovány ionty v různém nábojovém stavu. Kladně nabitě ionty jsou následně odpuzovány od kladného terminálu k výstupní uzemněné elektrodě, získávají navíc energii, která je rovna součinu velikosti urychlovacího terminálového napětí U_T a velikosti jejich kladného náboje n . Při zanedbání energetických ztrát iontů v přebíjecí komoře tedy celková energie iontů E , které vystupují z urychlovače, je $E = (1 + n) \cdot e \cdot U_T$, kde e značí elementární náboj elektronu.

V Tandetronu se využívají dva iontové zdroje – duoplazmatronový zdroj Von Ardenova typu [1] (obr. 1.2), který poskytuje svazky H^- a He^- , dále pak odprašovací (sputter) Middletonův iontový zdroj s anulárním ionizérem, který vytváří svazky iontů těžších než He^- , tj. od Li^- po Au^- či Pb^- (viz obr. 1.3). Minimální terminálové napětí na Tandetronu je 200 kV a maximální napětí je 3 MV. Urychlovač Tandetron neobsahuje žádnou pohyblivou část, ve srovnání s nabíjecím pásem u Van de Graaffova urychlovače, což vede k lepší stabilitě terminálového napětí, která dosahuje maximálně $\Delta U_T = 300$ V se zvlněním do 200 V při 3 MV terminálového napětí.



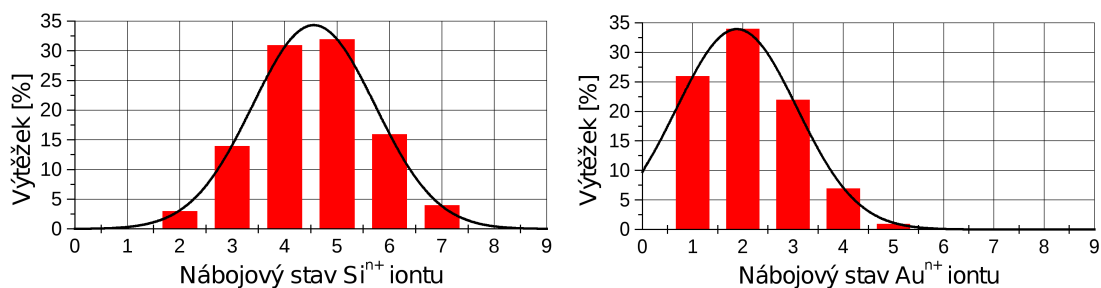
Obrázek 1.2: Schéma iontového zdroje duoplazmatron.

V závislosti na nábojovém stavu kladného iontu n vycházejícího z přebíjecího kanálu (stripperu) a požadovaném proudu svazku lze dosáhnout energií iontů od 400 keV až po přibližně 25 MeV u vícenásobně nabitých iontů. Výtěžek iontů pro požadovanou energii a terminálové napětí je silně ovlivněn nastavením stripperu, kde se nastavením tlaku plynu N_2 ovlivňuje výtěžek různých nábojových stavů pro každý typ a energii urychlova-



Obrázek 1.3: Schéma iontového odprašovacího zdroje (sputter source). Převzato z [1, 2].

ného iontu. Na obrázku 1.4 vidíme srovnání rozdělení četností nábojových stavů iontů Si^{n+} a Au^{n+} , kde je zřejmé, že nejnižší energie u lehkých iontů a vyšší energie u těžších iontů jsou tedy obtížněji dosažitelné za cenu malé intenzity svazku tj. fluence iontů.



Obrázek 1.4: Výtěžky různých nábojových stavů Si^{n+} a Au^{n+} iontů při standardních provozních podmínkách stripperu - simulace. Výtěžky jsou jen málo ovlivněny terminálovým napětím.

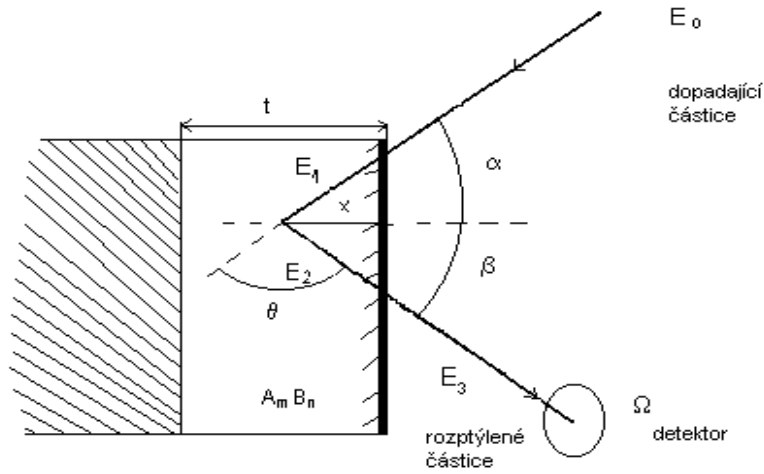
Velikost proudů získaného iontového svazku závisí na typu iontu, konkrétně na materiálu, z něhož se svazek vytváří. V případě duoplazmatronu jde vždy o plyn, v případě odprašovacího zdroje jde o pevný terč, ve většině případů práškový materiál (např. Al_2O_3 slouží jako zdroj Al^- a O^- iontů). Maximální dosahované proudy jsou až $20 \mu\text{A}$ (normováno na jednotkový kladný náboj iontu). Pro analytické metody postačují malé proudy řádu desítek až stovek nanoampérů, pro implantace jsou naopak nutné proudy co nejvyšší kvůli časové optimalizaci provozu urychlovače, tj. jednotky až desítky mikroampérů viz [1, 2].

2 Použití iontových svazků pro analýzu materiálů

2.1 Spektrometrie zpětně odražených iontů

Metoda RBS (Rutherford Back-Scattering spectrometry) je nedestruktivní analytická technika, která je hojně využívána pro studium tenkých, nano a mikrometrových vrstev až po systémy skládající se z několika funkčních vrstev o celkové tloušťce desítek mikrometrů. RBS je vhodná pro studium amorfních i krystalických materiálů a struktur, které jsou připravovány nejrůznějšími metodami (iontová implantace, plasmová depozice, naprašování, napařování, epitaxní růst, laserová ablace a další). Metoda RBS je založená na registraci energetických spekter pružně rozptýlených iontů (viz obr. 2.1), které jsou registrovány polovodičovými detektory. Ionty jsou rozptylovány na jádrech atomů materiálu vzorku, jež se nacházejí v různých hloubkách pod povrchem zkoumaného materiálu a jsou detekovány pod různými rozptylovými úhly ϑ . Energetické spektrum rozptýlených iontů detekovaných v zadním poloprostoru vzhledem k terčíku a ke směru dopadajícího svazku iontů obsahuje informace o poměrném zastoupení jednotlivých prvků ve vzorku i o jejich hloubkovém rozložení [3]. Typické uspořádání pro měření metodou RBS je na obrázku 2.1. Tato metoda je vhodná pro nedestruktivní stanovení hloubkových koncentračních profilů prakticky všech prvků v závislosti na konkrétním složení matrice zkoumaného vzorku.

Princip metody RBS lze objasnit použitím přibližné tzv. povrchové aproximace. Iont o hmotnosti M_1 , s atomovým číslem Z_1 a vstupní energií E_0 proniká do vzorku do hloubky x , dochází k energetickým ztrátám v materiálu a v hloubce x má iont energii E_1 určenou v povrchové aproximaci vztahem 2.1, je elasticky odražen terčovým jádrem o hmotnosti M_2 , s atomovým číslem Z_2 . Po rozptylu pod úhlem θ získává energii $E_2 = K \cdot E_1$. Kinematický



Obrázek 2.1: Schéma detekce zpětně odražených energetických iontů – princip metody RBS. Zkoumaný terčik má obecné chemické složení o stechiometrii $A_m B_n$.

faktor K je funkcí hmotnosti projektilu, terčového jádra a rozptylového úhlu θ viz vztah 2.3. Zpětně odražený iont, který vychází ze vzorku pak je detekován s energií E_3 popsanou vztahem 2.2, kde ΔE_{in} a ΔE_{out} jsou energetické ztráty iontů ve zkoumaném materiálu při cestě k místu rozptylu a od místa rozptylu.

$$E_1 = E_0 - \Delta E_{in} \quad (2.1)$$

$$E_3 = E_2 - \Delta E_{out} \quad (2.2)$$

$$E_2 = K \cdot E_1 = \left(\frac{M_1 \cdot \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \cdot \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right)^2 \cdot E_1 \quad (2.3)$$

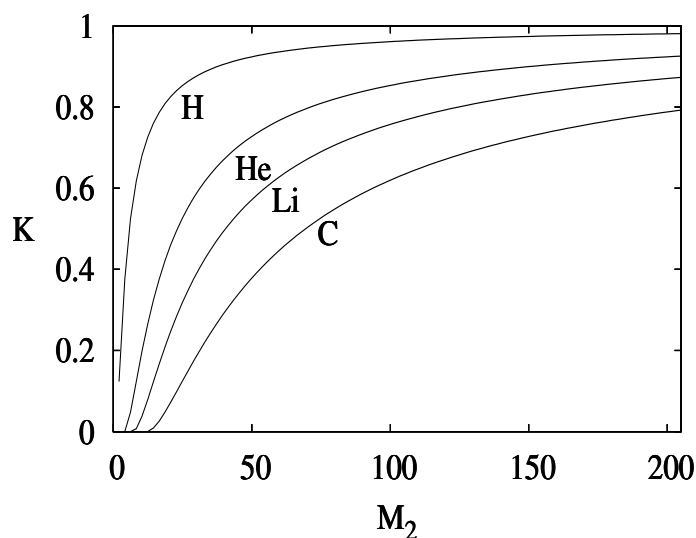
Energetické ztráty iontů ve zkoumaném materiálu ΔE_{in} při průniku k místu rozptylu a směrem od místa rozptylu ΔE_{out} jsou dané vztahy (viz obr. 2.1).

$$\Delta E_{in} = S_{in}(E_0) \frac{x}{\cos \alpha}, \quad \Delta E_{out} = S_{out}(E_2) \frac{x}{\cos \beta} \quad (2.4)$$

Kde

$$S(E) = -\frac{dE}{dx} \quad (2.5)$$

je lineární brzdná schopnost iontu, která závisí na energii iontu a vlastnostech zkoumaného materiálu. Energetické ztráty vznikají v důsledku interakce iontu s elektrony $(dE/dx)_e$ (tzv. electronic stopping) a rozptylem na jádrech atomů $(dE/dx)_n$ (tzv. nuclear stopping). Výsledná brzdná schopnost je jejich součtem.



Obrázek 2.2: Závislost kinematického faktoru K pro rozptylový úhel $\theta = 170^\circ$ na hmotnostech terčových rozptylových jader pro různé projektilové ionty (H^+ , He^+ , Li^+ a C^+).

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e \quad (2.6)$$

Existuje řada semiempirických přístupů, které umožňují určení lineární brzdné schopnosti daného materiálu s využitím experimentálních dat s přesností několika málo %. Takové procedury jsou zakomponovány také do programů umožňujících modelovat průlet iontů prostředím.

Znalost lineárních brzdných schopností iontů v různých materiálech je nezbytná pro vyhodnocení spekter zpětně odražených iontů resp. pro stanovení hloubkové škály ze změřených energetických ztrát iontů. Brzdné schopnosti se určují semiempirickými postupy z datovýchází, které jsou založeny na kriticky zhodnocených experimentálních údajích. Příslušné kódy a datové soubory používají programy GISA 3.99 [6] nebo SIMNRA 6.03 [7] pro vyhodnocení spekter zpětně odražených iontů v metodě RBS a ERDA (viz kapitola 2.3). Měření energetických brzdných ztrát iontů v různých materiálech je významné, protože se tak získávají cenné údaje pro doplnění příslušných datovýchází a zdokonalují se metody semiempirického určení brzdných ztrát.

Účinný průřez elastického rozptylu $\sigma(\theta, E)$ nezávisí na chemických vazbách, a proto měření elasticky rozptýlených, případně vyražených, částic není citlivé na elektronovou

konfiguraci terčových atomů nebo chemické vazby ve vzorku. $\sigma(\theta, E)$ je funkcí energie iontu E a rozptylového úhlu θ , který je definován na obr. 2.1. Počet částic Q_D rozptýlených do prostorového úhlu detektoru Ω (viz obrázek 2.1) je dán diferenciálním účinným průřezem elastického rozptylu $\frac{d\sigma_R}{d\Omega}(\theta, E)$ pod rozptylovým úhlem θ , počtem dopadajících částic na jednotku plochy Q a plošnou hustotou atomů terčového materiálu N_S .

$$Q_D = \frac{d\sigma_R}{d\Omega}(\theta, E) \cdot \Omega \cdot Q \cdot N_S \quad (2.7)$$

Diferenciální účinný průřez elastického rozptylu je dán Rutherfordovým vztahem (2.8),

$$\frac{d\sigma_R}{d\Omega}(\theta, E) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4 [M_2 \cos \theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}]^2}{M_2 \sin^4 \theta (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}} \quad (2.8)$$

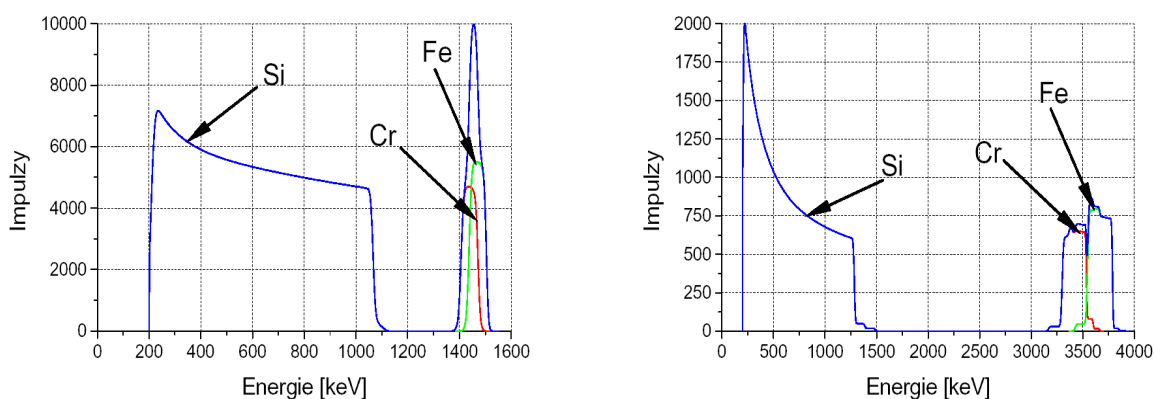
který platí pro ionty se $Z > 1$ a s kinetickými energiemi do 2 MeV a pro protony s kinetickou energií do cca 1 MeV. Pro vyšší energie je třeba zavést korekce nebo používat databáze experimentálně měřených účinných průřezů, zejména v případech, kdy účinné průřezy mají rezonanční průběh [8]. Na základě vyhodnocení počtu částic a jejich energií ve spektru RBS lze stanovit hmotnosti a množství terčových jader N_S , tedy provést kvalitativní a kvantitativní prvkovou analýzu zkoumaného vzorku. Detekční limity metody RBS se pohybují v rozmezí 10^{13} – 10^{15} atomů.cm⁻² v závislosti na terčovém materiálu [3]. Nejnižších detekčních limitů je dosahováno v případě hloubkového profilování těžkých prvků v lehké matici, v případě zkoumání lehkých prvků v těžké matici lze s výhodou využít rezonančního průběhu účinných průřezů elastického rozptylu H⁺ na C, O a N viz [3].

Hloubkové rozlišení průměrně činí 10 nm, ve vhodné geometrii měření může být i zlepšeno. Hloubkové rozlišení Δt je dáno energetickými ztrátami v konkrétním zkoumaném materiálu při průchodu iontu k místu rozptylu S_{in} a při průchodu iontu od místa rozptylu S_{out} a energetickým rozlišením spektrometru ΔE_1 viz vztah (2.9).

$$\Delta t = \frac{\Delta E_1}{\frac{K \cdot S_{in}(E)}{\cos \alpha} + \frac{S_{out}(K \cdot E)}{\cos \beta}} \quad (2.9)$$

V případě standardního uspořádání metody RBS je rozlišení spektrometru ΔE_1 dáno převážně energetickým rozlišením detektoru ΔE_δ . Pro detekci nabitých energetických částic se používají implantované polovodičové detektory s energetickým rozlišením $\Delta E_\delta = 12$ keV

(FWHM) pro nejčastěji používané ionty He^+ . Analyzovaná hloubka závisí na typu a energii projektilu a činí až několik desítek mikrometrů. Hloubkové rozlišení, které na povrchu může být 10 nm, se s rostoucí hloubkou rychle zhoršuje vlivem náhodných fluktuací energetických ztrát (energy straggling, vícenásobné rozptyly iontů v materiálu atd.).



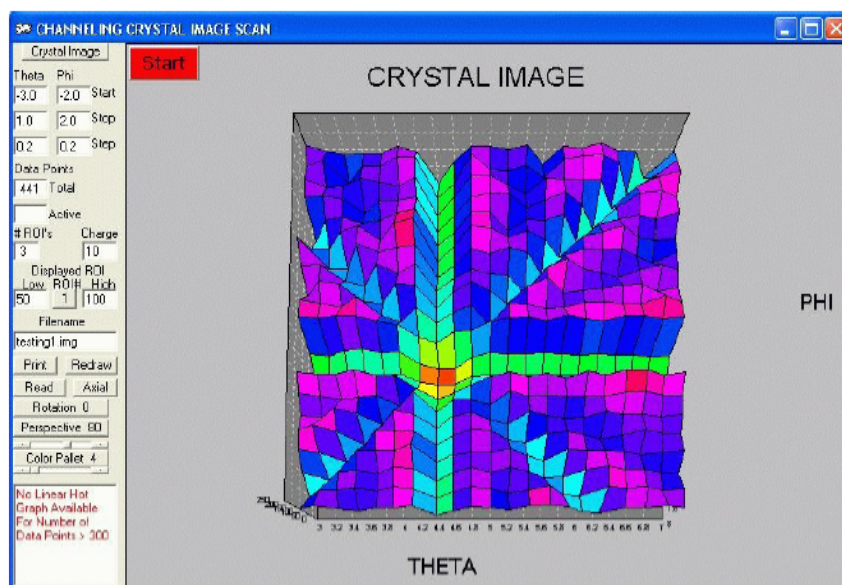
Obrázek 2.3: Příklad simulovaných RBS spekter vrstvy Cr a Fe (Cr:Fe = 1:1) o tloušťce 5×10^{17} atomů/cm² na Si substrátu ($\vartheta = 170^\circ$). Vlevo: Svazek 2,0 MeV $^4\text{He}^+$. Vpravo: Svazek 9,0 MeV $^{12}\text{C}^{2+}$. Simulace SIMNRA 6.06

Hmotnostní rozlišení metody RBS je dáno rozlišitelností blízkých energetických signálů pro jednotlivé prvky. Hmotnostní rozlišení může být výrazně zlepšeno použitím těžších iontů, kde závislost kinematického faktoru na hmotnosti terčového jádra je strmější viz [3] a obr. 2.2. Jako příklad na obr. 2.3 uvádím charakterizaci vrstvy obsahující prvky Cr a Fe, kde nelze prvky ve spektru rozlišit s použitím svazku iontů $^4\text{He}^+$ a při použití svazku iontů $^{12}\text{C}^{2+}$ již je rozlišit můžeme. Výhodou je samozřejmě i vyšší energie C^{2+} iontů, vstupní parametry - energie a hmotnosti projektilových iontů - byly pro simulaci zvoleny tak, aby rozdíl v separaci signálů Cr a Fe byl co nejvýraznější. Velké spektrum iontů urychlovaných na urychlovači Tandetron umožňuje optimalizaci analytického postupu pro každý konkrétní materiál.

2.2 Metoda RBS-kanálování

Metoda kanálování (channelling) nabitých částic je unikátním a nenahraditelným prostředkem pro nedestruktivní studium struktury krystalů, poruch krystalické struktury a chování atomů příměsí v krystalických materiálech. Metoda je založena na efektu kanálování, kdy se ionty převážně pohybují v kanálech mezi uspořádanými atomy krystalické

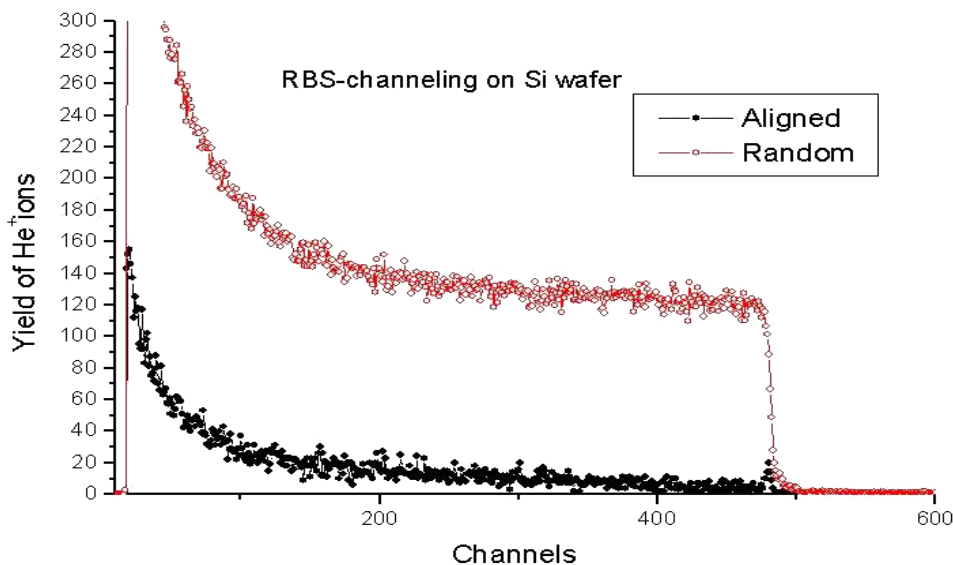
mřížky. Měříme-li závislost počtu rozptýlených částic na úhlu natočení krystalu vůči dopadajícímu svazku částic, projeví se kanálování prudkým poklesem intenzity rozptýlených částic v okamžiku, kdy svazek vstupuje do vzorku v některém ze směrů totožných se směrem význačných krystalografických os obrázek 2.4. V porovnání s náhodným spektrem (random) je výtěžek ve spektru (počet zpětně odražených částic) při kanálování, kdy je směr svazku rovnoběžný se směrem krystalografické orientace (aligned), podstatně menší (obrázek 2.5).



Obrázek 2.4: Zobrazení 3D spektra výtěžků iontů při rotaci krystalu, kde jsou patrné jednotlivé krystalografické směry – planární kanály a v průřezu planárních kanálů mezi krystalografickými rovinami je axiální kanál, odpovídající normále vedené k rovině řezu daného krystalu.

Přítomnost cizích atomů v intersticiálních polohách se projevuje typickými změnami úhlové závislosti výtěžku rozptýlených částic a tvaru energetického spektra rozptýlených částic. K realizaci této metody je nezbytná instalace goniometru, který natáčí krystalický vzorek a umožní nalezení kritického úhlu pro měření kanálovacího směru v krystalickém materiálu. Vybavení pro analýzu krystalů metodou RBS - kanálování na urychlovači Tandemtron obsahuje vakuovou komoru s dvouosým goniometrem, umožňujícím posuvy vzorku ve čtyřech směrech [9] a rotace kolem dvou os. Dále je komora vybavena dvěma polovodičovými detektory PIPS (Passivated Implanted Planar Silicon detector), pro detekci rozptýlených iontů. Úhlovou polohu jednoho detektoru lze měnit v rozmezí úhlů rozptylu 0 - 360° bez narušení vakua. Krokové motory goniometru spolu s elektronikou spojenou s detektory

ve vakuové komoře lze ovládat sofistikovaným softwarem RC43 viz [9], který umožňuje plně automatizované měření více vzorků, simultánně více detektory a současně umožňuje analýzu krystalických vzorků RBS - kanálování s využitím předem definovaných způsobů otáčení vzorků za účelem nalezení hlavních krystalografických os. Instalace této metody v naší laboratoři proběhla v roce 2007 a v roce 2009 byla metoda plně zprovozněna.



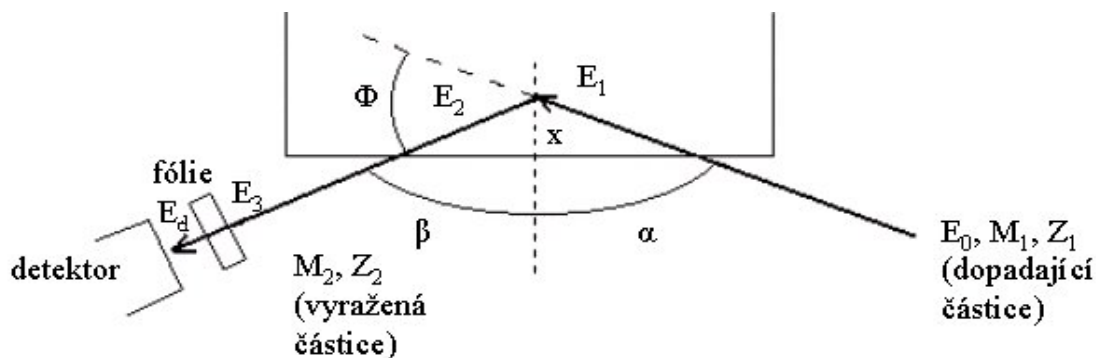
Obrázek 2.5: Srovnání spektra zpětně odražených He⁺ iontů se vstupní energií 2MeV, kdy ionty dopadají v náhodném směru na krystal Si (random) a spektra zpětně odražených iontů, kdy ionty dopadají na krystalický vzorek podél hlavní krystalografické osy (aligned).

Metoda RBS - kanálování je stěžejní metodou pro studium strukturálních změn v krystalických materiálech způsobených např. iontovou implantací [10]. V našem případě je aplikována na krystalické materiály LiNbO₃, GaN, TiO₂ a některé další, které jsou dopovány přechodovými prvky a prvky vzácných zemin za účelem získání specifických optických a magnetických vlastností (viz kapitola 4.2).

2.3 Metoda ERDA a konstrukce „Time of Flight“ (TOF) detektoru

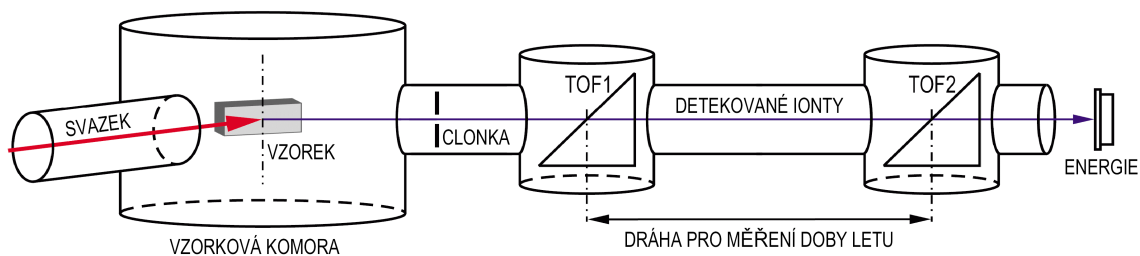
Metoda ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) je založena na detekci atomů vyražených těžšími dopadajícími ionty. Při vhodně zvolené geometrii lze zaznamenat vyražené částice a měřením jejich energetického spektra a četností lze stanovit hloubkový profil zkoumaného prvku [4]. Standardní metoda ERDA je využívána ke studiu hloubkových profilů

lehkých prvků jako je vodík, deuterium v případě našeho uspořádání s využitím svazku He^+ iontů (viz obr. 2.6). V tomto uspořádání jsou nežádoucí rozptýlené He^+ ionty absorbovány v tenké fólii umístěné před detektorem, v němž jsou registrovány pouze vyražené atomy H. Urychlovač Tandetron nám umožňuje používat těžší ionty a tím výrazně rozšířit možnosti detekce dalších lehčích prvků jako O, C, N atd.



Obrázek 2.6: Experimentální uspořádání ERDA metody pro kvantitativní analýzu a hloubkové profilování vodíku. Standardně se používá svazek He^+ iontů s energií 2-2,5 MeV.

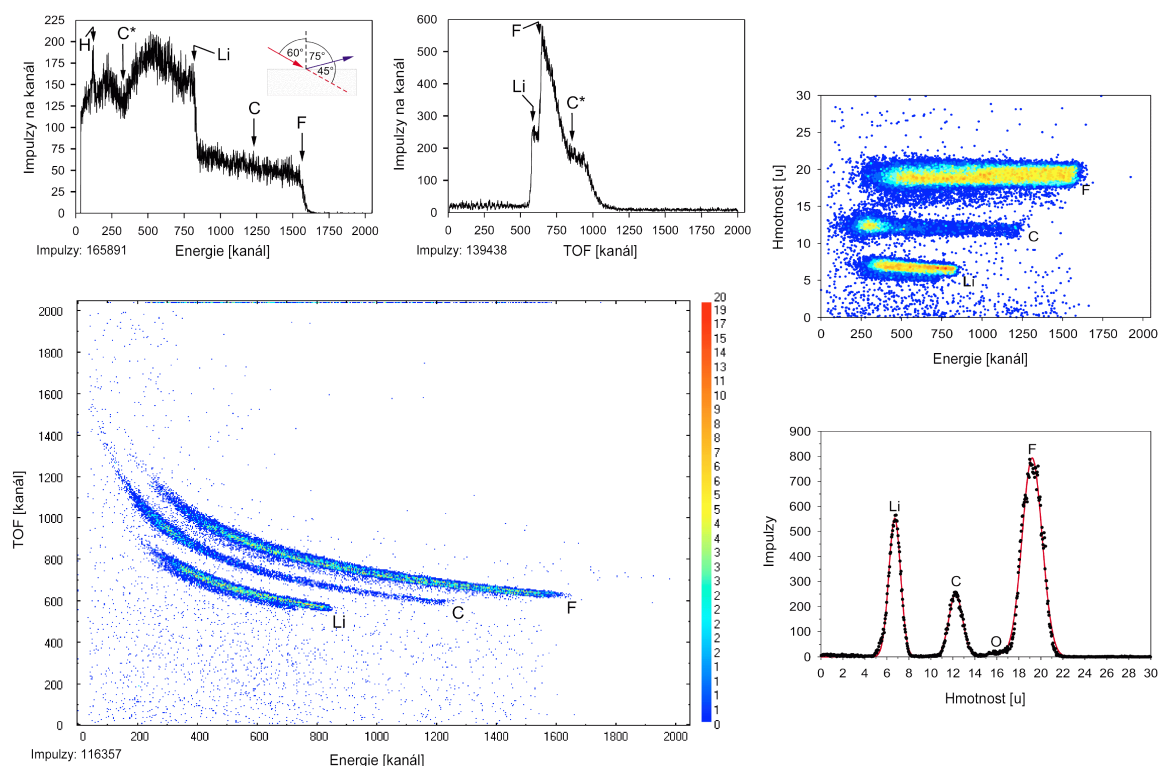
Víceúčelovou verzí metody ERDA je metoda ERDA-TOF (Time-of-Flight) se svazkem těžkých iontů, která umožňuje současné stanovení hloubkových profilů několika lehkých prvků s vysokou mírou správnosti. Metoda je založena na simultánním měření energie a rychlosti atomů vyražených z povrchu vzorku dopadajícími těžkými projektilovými ionty [11]. Z energie a rychlosti se stanoví hmotnost vyražených částic. Rychlost je stanovena měřením času průletu vyražené částice mezi dvěma detektory umístěnými na fixní vzdálenosti (viz obr. 2.7). Výsledkem jsou 2D spektra (viz obr. 2.8), kde jsou zaznamenány počty částic v závislosti na čase průletu (hmotnosti) a na energii částic.



Obrázek 2.7: Schéma TOF-teleskopu pro metodu TOF-ERDA. Obrázek převzat z [12].

V laboratoři jaderných analytických metod proběhl vývoj a výroba zařízení pro me-

tohu ERDA-TOF [12]. První fáze spočívala ve vývoji a konstrukci prvního časového detektoru, který je součástí tzv. TOF-teleskopu (viz obr. 2.7) a který spouští časové měření. Konstrukcí a zprovozněním prvního časového detektoru došlo k osvojení výroby a nakládání s jeho jednotlivými, velmi citlivými, součástmi a nakonec také k osvojení jeho provozu. Jako druhý časový detektor sloužil v tomto jednoduchém uspořádání koncový polovodičový detektor, který současně určoval energii vyražených atomů. S částicemi alfa z rozpadu ^{241}Am bylo změřeno energetické rozlišení teleskopu okolo 30 keV (FWHM) a časové rozlišení přibližně 1,6 ns (FWHM). Energetické rozlišení teleskopu pro těžší ionty je horší v důsledku částečné rekombinace iont-elektronových párů a neúplného sběru vytvořených nosičů náboje v detektoru. Malé časové rozlišení je výsledkem tvorby časového signálu – první časový detektor sám má rozlišení okolo 0,5 ns, avšak časové rozlišení energetického detektoru je pouze kolem 10 ns.



Obrázek 2.8: Příklad TOF-ERDA spekter 200 nm vrstvy LiF napařené na substrátu z uhlíku (glassy carbon) naměřených se svazkem 15,4 MeV Cu^{6+} iontů. Vlevo nahoře: Jednoduché energetické a časové spektrum (C^* značí čistý substrátový uhlík). Vlevo dole: TOF-E spektrum koincidenčních událostí zaznamenaných v obou horních spektrech. Vpravo nahoře: Hmotnostně-energetické spektrum přepočítané z TOF-E spektra. Vpravo dole: Hmotnostní spektrum prvků ve vzorku. Obrázek převzat z [12].

Následně byl instalován i druhý časový detektor téhož typu, a zprovozněn kompletně vybavený TOF-teleskop. Lze očekávat snížení hmotnostního rozlišení pod jednu hmotnostní jednotku a časového rozlišení pod 0,5 ns.

Ukázka prvních spekter měřených metodou ERDA-TOF na vzorcích tenkých vrstev LiF napařených na uhlíkovém substrátu je na obr. 2.8. S použitím svazku iontů Cu^{6+} lze registrovat vyražené atomy Li, C, F a dosáhnout hmotnostního rozlišení lepšího jak dvě atomové hmotnostní jednotky.

Metody ERDA a ERDA –TOF jsou komplementární k metodě RBS, protože umožňují stanovit hloubkové profily lehkých prvků, které jsou technologicky velmi významné (H, D, B a F atd.). Hloubkové profilování je možné až do jednotek mikrometrů, hloubkové rozlišení je několik desítek nanometrů. Minimální prakticky analyzovatelné množství prvku v materiálu je řádově 10^{14} atomů $\cdot \text{cm}^{-2}$.

3 Příprava nanostruktur iontovou implantací

Implantace kovových iontů do dielektrických materiálů je progresivní metoda jak z materiálů jakými jsou např. sklo, keramika nebo polymer vytvořit materiál s novými vlastnostmi. Nové vlastnosti závisí na fyzikálně-chemických vlastnostech implantovaných atomů a jejich interakci s atomy substrátu, na implantované dávce (standardně se používá pojem fluence v jednotkách $\text{iontů}\cdot\text{cm}^{-2}$), na hloubkovém profilu naimplantovaných atomů a na vytvoření případných nanočástic, domén či nanovrstev, které vznikají agregací implantovaných atomů. Vznik nanočástic, precipitátů nebo granulárních vrstev je podmíněn parametry implantace (teplota substrátu, energie a hmotnost implantovaných iontů, fluence iontů). Příkladem mohou být ionty Co^+ nebo Ni^+ , Fe^+ implantované do polymerních fólií, které vytváří kovové nanočástice. Feroelektrické vlastnosti takto připravených nanočástic se výrazně liší od vlastností objemového kovového materiálu [13, 14] a jejich umístění v dielektrické matici umožňuje využití podobných materiálů ve spintronice, elektronice etc.

Monokrystalické materiály implantované ionty vzácných zemin mají použití v laserové a sdělovací technice. Díky možnosti kombinace jak laserových vlastností tak vlastností elektrooptických, akustooptických a nelineárních optických vlastností je erbiem dotovaný niobičnan lithný ($\text{Er}:\text{LiNbO}_3$) intenzivně studovaným materiálem [15, 16]. Velkou předností $\text{Er}:\text{LiNbO}_3$ je možnost integrace aktivních a zároveň pasivních součástek-zařízení při operační vlnové délce okolo $1,5\mu\text{m}$ tj. ve třetím optickém telekomunikačním okně. V současné době roste v oblasti vývoje optických vláken a pulzních laserů zájem o nelineární optické vlastnosti skel. Perspektivním materiálem pro nelineární optické součástky jsou skla obsahující nanočástice mědi, stříbra nebo zlata [17]. Tenkou povrchovou vrstvou bohatou na kovové nanočástice lze dnes dobře připravit iontovou implantací bez ohledu na použitý materiál. Jedinečnou výhodou iontové implantace, oproti např. difúzi, je její prakticky neomezená va-

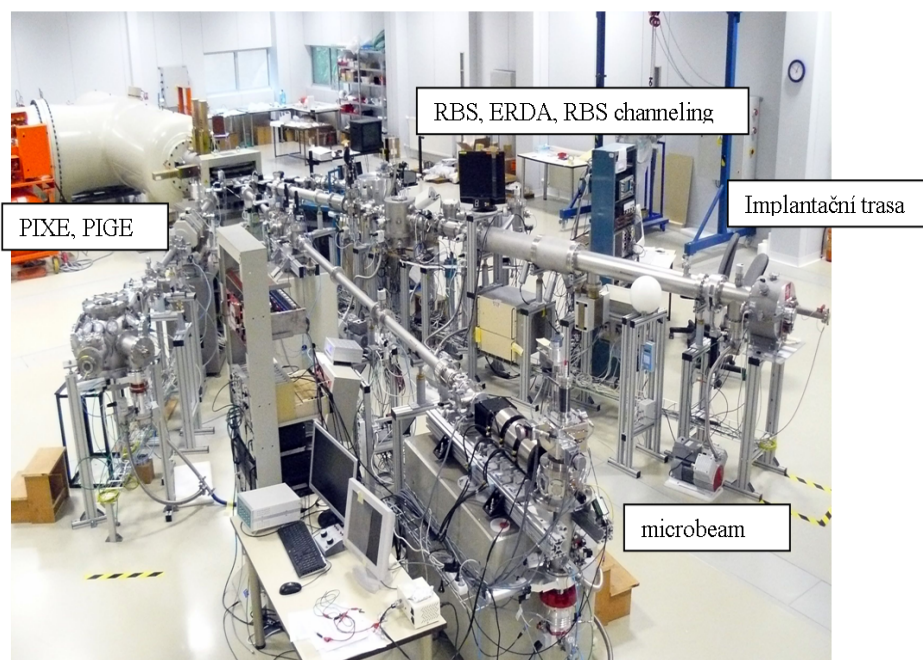
riabilita z hlediska implantovaných iontů a materiálů a snadná kontrola jak množství tak i prostorové distribuce dopantů. Nevýhodou iontové implantace jsou vysoké náklady a zvýšená technologická náročnost experimentálního uspořádání. Zařazením dalšího technologického kroku – tepelné stabilizace žíháním – lze podstatně ovlivnit vznik, popř. velikost nanočástic, obnovit strukturu materiálu poškozenou průletem iontů při implantaci, a tak podstatně ovlivnit parametry připravených vzorků [15, 16].

3.1 Implantace vysoko-energetických iontů produkovaných urychlovačem Tandetron

Svazky iontů z urychlovače Tandetron mohou být použity k modifikaci materiálů metodou iontové implantace. Zařízení bylo zkonstruováno v laboratoři Tandetronu s využitím komerčně dostupných komponent. Zařízení je vybaveno rozmítáním svazku pro homogenní implantace vzorků o ploše do desítek cm^2 . Terčíková komora je vybavena držákem kolmým na osu iontového svazku, který umožňuje implantaci většího počtu vzorků upevněných na rotačním disku. Umístění a vzhled zařízení pro implantaci jsou zřejmé z obr. 3.1. Na zařízení lze implantovat ionty od H^+ po Au^{n+} s energiemi do několika MeV. Implantace iontů s energiemi řádově stovky keV není v případě Tandetronu možná, neboť výtěžek iontů po průchodu přebíjecím kanálem je příliš nízký. Pro implantační experimenty s nízkými energiemi iontů, použitelnými pro modifikaci skel a krystalů pro aplikace v optice a fotonice, je používán standartní implantátor viz kapitola 4.1.1 a 4.2.

3.2 Implantace nízko-energetických iontů produkovaných implantátorem

Implantace iontů s energiemi do 500 keV byla prováděna ve spolupráci s Helmholtz Zentrum Dresden - Rossendorf, Německo a byla provedena na implantátoru s maximální energií 500 kV. Implantátor je vybaven dvěma iontovými zdroji, plynovým a rozprašovacím (obr. 3.2). Kladně nabití ionty jsou extrakčním napětím (typicky několik desítek keV) vyvedeny z iontového zdroje a urychleny napětím (použitelné rozmezí je 20 – 200 kV v závislosti na typu implantátoru) do 90° analyzačního magnetu, jehož hmotnostní rozlišení

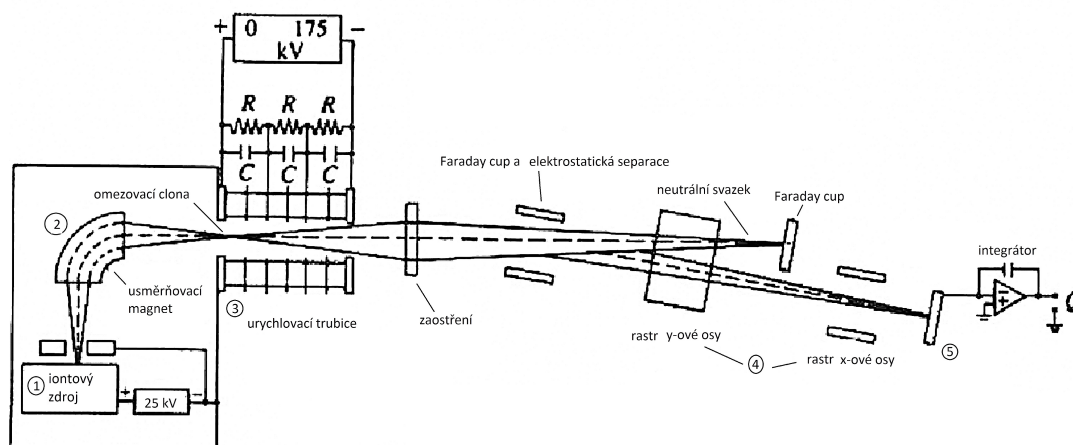


Obrázek 3.1: Přehled iontových tras umístěných u urychlovače Tandetron. V popředí jsou iontové trasy pro iontovou implantaci a jaderné analytické metody.

je lepší než 1 amu (atomová hmotnostní jednotka), takže mohou být rozlišeny i jednotlivé izotopy.

Svazek hmotnostně separovaných iontů dané hmotnosti a energie je dále fokusován tripletem kvadrupólových magnetických čoček, které zajišťují spolu se skenováním svazku optimalizaci homogenity implantované fluence iontů. Pokud se pracuje s vysokými iontovými proudy ($\geq 0,5$ mA), používá se pro optimální rozmítání iontového svazku elektromagnetické rozmítání, protože elektrostatické rozmítání je u velkých proudů silně ovlivněno efekty prostorového rozložení náboje. Pro ionty nesoucí náboj $1e^+$ při energii 200 keV je maximálně ozařovaná plocha 40 x 40 cm do hmotnosti iontů 200 amu, s použitím skenování frekvence 8 Hz.

Terčíková komora je vybavena držákem kolmým na osu iontového svazku, který umožňuje implantaci většího počtu vzorků na rotačním disku, lze implantovat celé sady vzorků bez narušení vakua a současně je umožněno vzorky chladit, případně zahřívat do teploty 600° C. V případě implantací polymerů se používá intenzivní chlazení, neboť je deponována na malou plochu velká energie, která ve formě tepla silně degraduje implantovaný



Schematický náčrt typického iontového implantátoru
 1) iontový zdroj, 2) magnetický hmotnostní spektrometr,
 3) vysokoenergetická urychlovací trubice, 4) vychylovací
 systém x-ové a y-ové osy, 5) terčová komora

Obrázek 3.2: Zařízení používaná pro implantaci iontů - schéma typického implantátoru.

polymer. Naopak v případě implantace krystalických materiálů je žádoucí implantovat při zvýšené teplotě, kdy je krystalická mřížka schopna lépe absorbovat vysoké iontové toky a deponovanou energii a tak průběžně relaxovat vznikající napětí v krystalické mřížce. Pro zajištění vysoké čistoty při implantaci, neboť při průchodu širokého svazku dochází k odprašování případných nečistot na bázi uhlíku z částí vybavení implantační komory, je nutné zajistit kontinuální a kvalitní čerpání na vysoké vakuum.

Rozhodujícími výslednými parametry ovlivňujícími vlastnosti připravených struktur jsou promítnutý dolet implantovaných iontů R_P a směrodatná odchylka promítnutého doletu ΔR_P , které určují hloubkové rozdělení koncentrace implantovaných částic. Tyto parametry mohou být simulovány počítačovými programy. Příkladem programu, který umožňuje modelovat průchod iontů prostředím, metodou Monte Carlo (MC), je program SRIM 2012 [5]. Program používá Coulombický potenciál se stíněním, které vytvářejí překrývající se elektronové slupky. Současně je uvažována interakce iontu dlouhého dosahu s ostatními atomy terčového materiálu za vzniku excitačních stavů elektronových slupek, je tedy brána v úvahu i kolektivní elektronová struktura materiálu a meziatomové vazby. V úvahu jsou brány hustota, prvkové složení materiálu, meziatomové vazby a elektronová struktura

materiálu. Výsledkem je podrobný výpočet kolizí iontu v zadaném materiálu, energetické ztráty iontu, výsledná distribuce iontů v 3D struktuře, výpočet množství vytvořených defektů vlivem knock-out reakcí, vznik plasmonů etc. Tento typ simulací je nezbytný pro teoretickou predikci distribuce implantovaných iontů v daném materiálu v závislosti na hloubce a je hojně využíván pro srovnání s experimentálními výsledky, přestože shoda simulovaných a experimentálních parametrů promítnutých doletů energetických iontů R_P a standardních odchylek ΔR_P může být limitována typem materiálu. Polymerní materiály jsou vysoce radiačně citlivé a při použití vyšších iontových fluencí nelze závěry simulací SRIM použít, je třeba zohlednit dynamické změny parametrů implantovaného materiálu během implantace (změny hustoty, odprašování etc.), k tomu slouží programy jako např. TRIDYN [50].

4 Charakterizace struktur připravených iontovou implantací jadernými analytickými metodami

4.1 Optické struktury připravené iontovou implantací Ag^+ a Au^+ iontů

Planární optické vlnovody ve sklech, využívané jako základní komponenty v integrovaných optických strukturách jako multiplexory, splitters atd., mají celou řadu výhod. Sklo je relativně levný materiál, je transparentní, má vysoký práh optického poškození a je dostupné i ve větších rozměrech. Složení matrice skla může být připraveno s ohledem na následné využití [18]. V současné době jsou aktivně studovány optické vlastnosti kovových nanočástic ve sklech [19, 20]. Kovové částice a precipitáty jsou syntetizovány v nejrůznějších typech substrátů [21] a jejich výzkum v souvislosti s optickými nelineárními vlastnostmi roste. Zvýšený zájem je spojen s novými optickými systémy umožňujícími distribuci optického signálu bez konverze na elektrický signál. Bylo ukázáno, že mezi nejperspektivnější optické materiály patří skla obsahující nanočástice Cu, Ag nebo Au [22]. Takové nanostruktury ve sklech vykazují silnou nelineární susceptibilitu χ^3 a optický signál vedený v takových strukturách může mít velmi rychlou odezvu (do 50 ps).

Struktura skla SiO_2 sestává z náhodně rozmístěných tetraedrů, které nemají společné hrany nebo plochy, pouze jsou spojeny vazbou sdílených kyslíkových atomů v rozích tetraedrů. Přidáním alkalických oxidů do struktury skla dochází k porušení vazeb Si-O-Si a vytvoření koncové struktury Si-O⁻, což činí strukturu skla méně zasíťovanou. V této studii byla použita, ve spolupráci s Vysokou školou chemicko-technologickou (VŠCHT Praha), skla s různým chemickým složením viz tabulka č. 4.1. Použitá skla byla buď komerčně dostupná

KAPITOLA 4. CHARAKTERIZACE STRUKTUR PŘIPRAVENÝCH IONTOVOU IMPLANTACÍ JADERNÝMI ANALYTICKÝMI METODAMI

Typ skla/ složka	SiO ₂ [hmot. %]	B ₂ O ₃ [hmot. %]	Na ₂ O [hmot. %]	K ₂ O [hmot. %]	Ostatní složky
BK7	58	18	14	9	As ₂ O ₃ , BaO
GIL49	63	–	24	0,5	Al ₂ O ₃ , CaO, MgO
Sklo B	88	–	9	–	Al ₂ O ₃
SiO ₂	100	–	–	–	Al ₂ O ₃

Tabulka 4.1: Složení silikátových skel použitých pro iontovou implantaci

(BK7 a SiO₂) a nebo speciálně připravena (GIL49 a sklo B připravil Sklářský Ústav Hradec Králové s r. o.). Matrice skla se lišila především koncentrací a typem základních síťotvorných oxidů (SiO₂, B₂O₃) a dále koncentrací alkalických oxidů – modifikátorů zasíťování skla. Prováděli jsme srovnání skel s rozdílnou koncentrací jednomocného modifikátoru (Na⁺). S rostoucí koncentrací Na₂O ve skle je matrice skla méně kompaktní a má menší zesíťování [23h].

Kovové nanočástice ve sklech byly vytvářeny iontovou implantací. Vliv složení skla, typu a energie implantovaných iontů na vznik a velikost vytvořených nanočástic byl studován v experimentu, kde byla provedena implantace iontů Ag⁺, Au⁺ s energií 1,7 MeV a iontů Au⁺, Ag⁺, Cu⁺ s energií 330 keV do různých typů skel s fluencemi do 1x10¹⁶ cm⁻². V těchto případech se jedná o implantaci iontů vysokých energií s typickými promítnutými dolety okolo 1 μm a dále o implantaci iontů se střední energií, kdy jsou promítnuté dolety desítky nm. V těchto dvou případech se liší poměr energetických ztrát způsobených ionizací (electronic stopping) a jaderným bržděním (nuclear stopping). Rozdílný poměr může vést k jinému typu modifikace skla a eventuálně k získání jiných optických nebo elektrických vlastností, které mohou být ovlivněny strukturou matrice v místě implantovaných iontů. Při iontové implantaci dochází k modifikaci struktury vlivem průchodu energetických iontů, proto se jako následný krok používá žíhání, kterým dochází k rekonstrukci modifikované matrice skla, což může mít vliv na nukleaci, velikost nanočástic, případně na jejich distribuci v žádané vrstvě.

Čištěné substráty skla byly implantovány Au⁺ ionty s energií 1,7 MeV v Laboratoři Tandetronu s iontovými fluencemi maximálně 1x10¹⁶ cm⁻². Implantace iontů Ag⁺, Cu⁺ s energií maximálně 330 keV byly prováděny v Helmholtz-Zentrum, Dresden-Rossendorf v rámci evropské aktivity SPIRIT 020 na implantátoru s maximálním terminálovým napětím

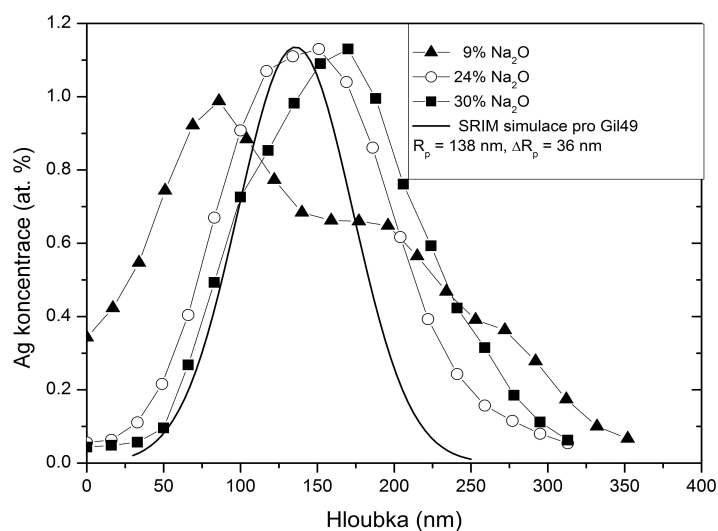
500 keV. Implantované vzorky byly dále na vzduchu žíhány při teplotě 300-1000 °C, 5 hodin. Hloubková distribuce implantovaných prvků byla sledována metodou RBS s využitím svazku 2,0 MeV He⁺ iontů. Vzorky byly měřeny na přímé geometrii s úhlem dopadu svazku iontů 0° a rozptylovým úhlem 170°. Spektrum zpětně odražených iontů bylo vyhodnoceno softwarem Gisa 3.99 [6].

Ramanova spektroskopie je vhodný nástroj ke zjištění míry tzv. depolymerizace skelné sítě po iontové implantaci. Ramanovská spektra byla měřena s využitím experimentálního zařízení LabRam system Jobin Yvon model Labram HR vybaveným 532 nm laserem ve spolupráci s VŠCHT, Praha. Rozptýlené záření bylo analyzováno spektrografem s holografickou mřížkou 600 g/mm, clonou šířky 100 μm a konfokálním otvorem 400 μm. Ramanovská spectra byla měřena v různých hloubkách jednak na povrchu vzorku a jednak z hloubky 1 μm s krokem 50 nebo 100 nm při rozsahu vlnových délek 200 - 1500 cm⁻¹.

4.1.1 Implantace iontů Au⁺, Ag⁺ s energiemi 330 keV do skel s následným žíháním a tvorbou nanočástic

Pokud srovnáváme skla s rozdílnou koncentrací jednomocného modifikátoru (Na⁺) implantované Ag⁺ ionty s energií 330 keV a fluencí 1x10¹⁶ cm⁻² (viz obr. 4.1), vidíme, že implantované ionty Ag pronikaly do největších hloubek ve skle obsahujícím největší množství sodíku (sklo GIL 49 s 24 hm.% Na₂O), zatímco nejmenší experimentálně stanovený dolet (tj. hloubka pod povrchem s maximální koncentrací implantovaného prvku) byl zaznamenán u skla s nejmenším obsahem sodíku (sklo B s 9 hm.% Na₂O) a v křemenném skle (SiO₂). Zdá se, že experimentálně měřený dolet iontů R_P ve skle závisí nejen na hustotě, ale také na obsahu Na₂O a na zesítní matrice skla. Dolet implantovaných iontů je menší právě u skel s vysokým stupněm zesítnění. Vysvětlení jsme tedy hledali v odlišné struktuře skla pomocí Ramanovy spektroskopie, která byla prováděna pracovištěm VŠCHT stejně jako optická měření vytvořených struktur.

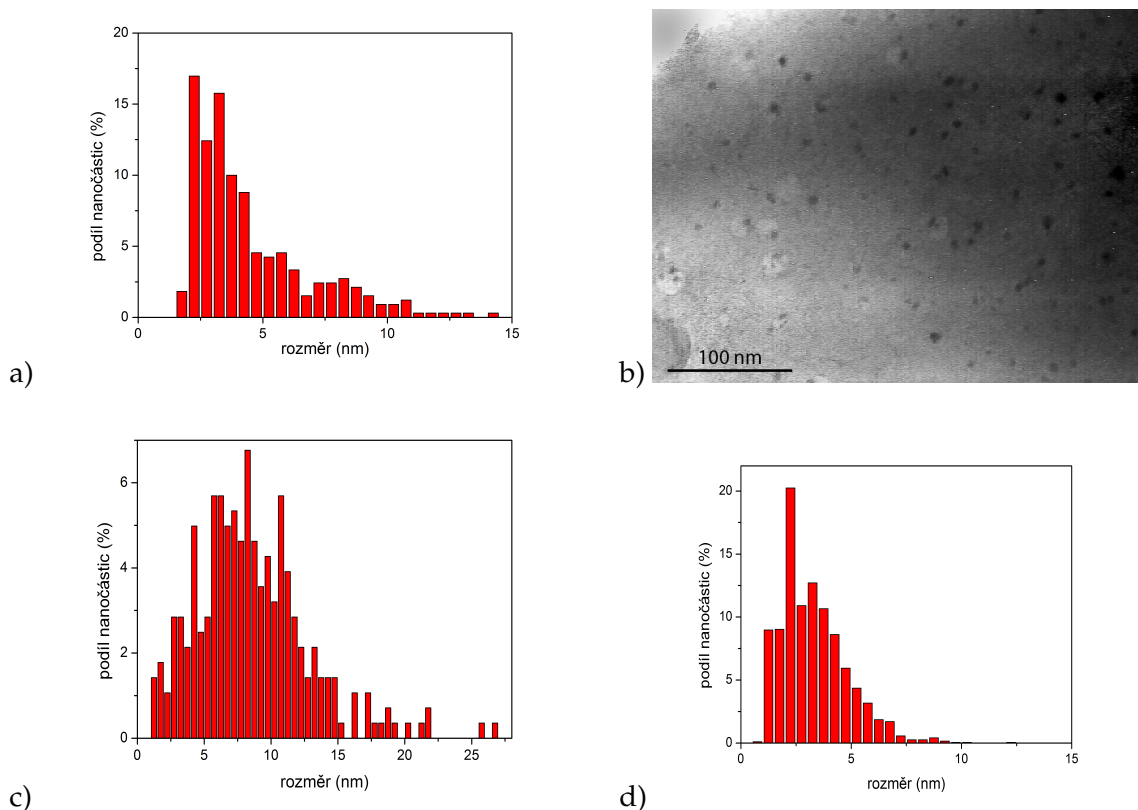
Ionty Au⁺ s energií 330 keV byly implantovány do skel s rozdílným typem jednomocného modifikátoru (lithium, sodík a draslík). Porovnáváme-li experimentálně stanovenou hloubku maximální koncentrace iontů ve sklech s rozdílným typem jednomocného modifikátoru, je patrné, že dolet iontů je největší ve sklech obsahujících lithium a nejmenší



Obrázek 4.1: Srovnání hloubkových profilů implantovaného Ag^+ , 330 keV, fluence $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ve sklech s různým obsahem Na_2O (uvedeno v atomárních %). Hloubkový koncentrační profil stříbra naimplantovaného do skla GIL 49. Převzato z [25].

ve sklech obsahujících draslík, tedy poloha koncentračního maxima závisí na hmotnosti, popř. iontovém poloměru jednomocného modifikátoru. Následné žíhání implantovaných skel je důležitým procesem, který může velmi podstatně ovlivnit vlastnosti připravených vrstev. Pohyb implantovaného atomu maticí skla během žíhání je ovlivněn především typem jednomocného modifikátoru v matici skla. Žíhání vede ke vzniku a růstu Au a Ag nanočástic ve sklech.

Následným žíháním se struktura skla reorganizuje, ubývá vakancí ve skle a nastává pohyb atomů zejména směrem do hloubky skla. Nerovnoměrná difúze na obou stranách koncentračního profilu pozorovaná během žíhání pak vede k nerovnoměrnému rozložení nanočástic ve skle. Příčné řezy Ag implantovaných skel se zkoumaly metodou TEM a mikrofotografie (obrázek 4.2 b) byly podrobeny analýze obrazu. Výsledkem je distribuce velikostí Ag nanočástic v závislosti na typu použitého skla viz obr. 4.2a. U skla GIL 49 byly nalezeny Ag nanočástice s rozdílnou velikostí (2 – 14 nm) a Ag nanočástice pozorované ve skle B byly velmi malé (1 – 5 nm) (viz obr. 4.2d) [23h, 24h, 25]. Maximální stupeň depolymerizace struktury skla zjištěný Ramanovou spektroskopií v různých hloubkách pod povrchem



Obrázek 4.2: Výsledek obrazové analýzy TEM fotografií, distribuce velikostí Ag nanočástic v různých typech skel a) sklo GIL49, b) TEM fotografie Ag částic ve skle B, c) distribuce velikostí Ag částic ve skle BK7 a d) ve skle B.

vzorku byl v dobré shodě s polohou koncentračního maxima implantovaného prvku zjištěného metodou RBS.

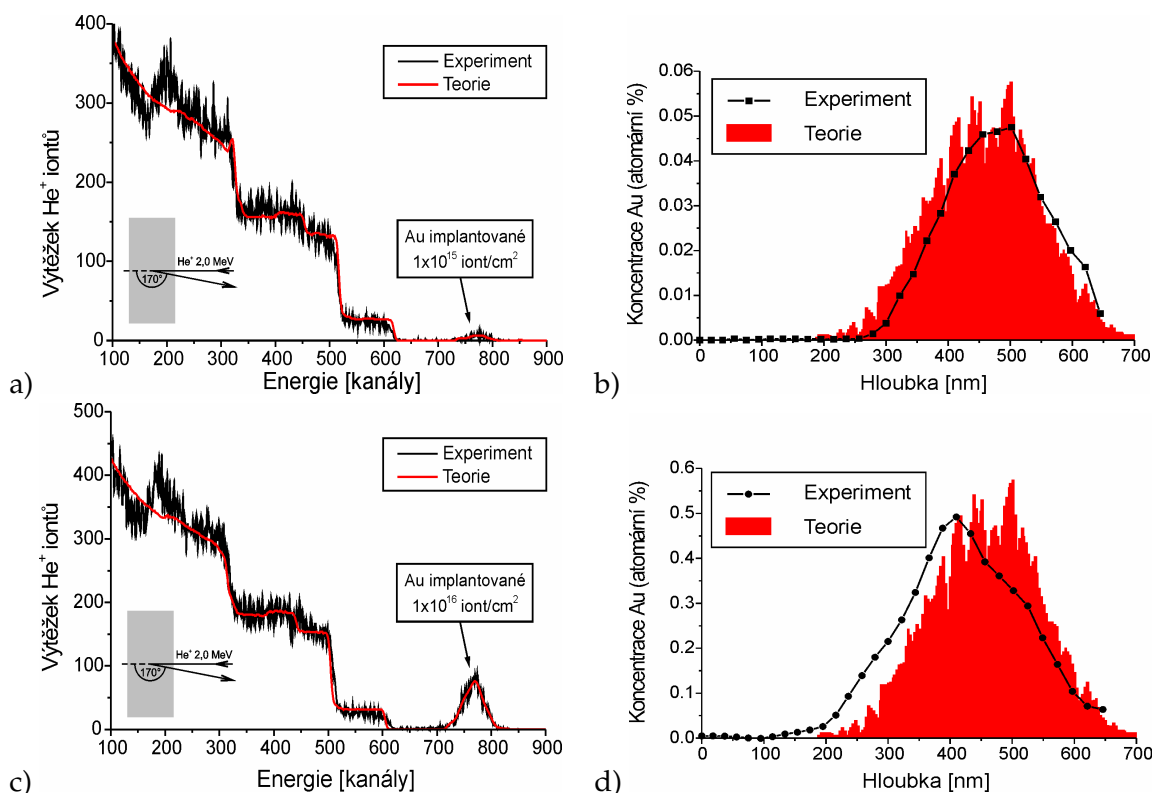
4.1.2 Implantace iontů Au^+ s energiemi 1,7 MeV do skel s následným žiháním a tvorbou nanočástic

Ionty Au^+ byly zvoleny pro vysokou míru schopnosti agregace a tvoření nanočástic, což umožňuje dobře sledovat vliv složení skla na tvorbu a vlastnosti nanočástic. Cílem tohoto experimentu bylo zjistit, zda má struktura skla vliv na pohyb iontu naimplantovaného do skla s vysokou energií a studovat změny ve struktuře skla po iontové implantaci s vyšší energií implantovaného iontu.

Hloubkové koncentrační profily implantovaných iontů v jednotlivých sklech byly měřeny metodou RBS a simulovány počítačovým programem SRIM [5]. Jako příklad je

KAPITOLA 4. CHARAKTERIZACE STRUKTUR PŘIPRAVENÝCH IONTOVOU IMPLANTACÍ JADERNÝMI ANALYTICKÝMI METODAMI

na obr. 4.3 uvedena analýza vzorků metodou RBS implantovaných na Tandetronu, implantace byla provedena s energií 1,7 MeV Au⁺ ionty do skel v rozmezí $1 \times 10^{14} - 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (viz obr. 4.3) [24h, 27].



Obrázek 4.3: Nahoře: RBS spektrum skla GIL 49 implantovaného 1,7 MeV Au⁺ ionty s fluencí $1 \times 10^{15} \text{ iontů. cm}^{-2}$ a hloubkový koncentrační profil Au. Dole: RBS spektrum skla GIL 49 implantovaného 1,7 MeV Au⁺ ionty s fluencí $1 \times 10^{16} \text{ iontů. cm}^{-2}$ a hloubkový koncentrační profil Au.

Program SRIM nebere v úvahu dynamické změny hustoty materiálu a jeho modifikaci vlivem iontové implantace, rovněž není zahrnut případ specifické struktury (monokrystalický, polykrystalický, amorfní), který může výsledek ovlivnit. U implantace vysokoenergetických iontů Au⁺ do různých typů skel bylo prokázáno, že experimentálně stanovený dolet implantované částice ve skle je ovlivněn především hustotou skla a v menší míře i strukturou skla. V souladu s předpoklady se potvrdilo, že dolet iontu je menší ve sklech s vyšším stupněm zesítnění i v případě vyšších energií implantovaných iontů.

Během implantace dochází u skel s odlišným stupněm zesítnění k rozdílnému poškození skelné sítě a proto vzorky vykazují různou míru rekonstrukce struktury po žíhání. Tvar,

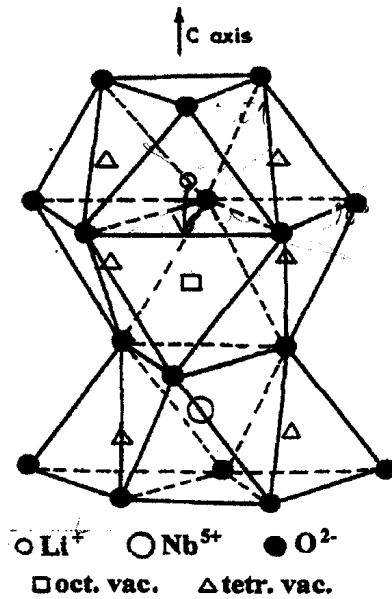
velikost a distribuce nanočástic souvisí především s teplotou žíhání. Čím víc je teplota žíhání vzdálena od transformační teploty skla, tím menší jsou nanočástice pozorované ve skle. Vznik a růst nanočástic zlata ve skle jsou také značně ovlivněny stupněm poškození skla po implantaci a jeho rychlostí hojení během žíhání. Žíhání rovněž vede ke změně hloubkových profilů Au měřených metodou RBS, v některých případech dochází k poklesu koncentračního maxima a redistribuci Au, případně k posunu koncentračního maxima do hloubky. Výsledky dobře korespondují s měřeními UV-Vis spektroskopie v transmisním módu, kde dochází k absorpci v oblasti 300 – 800 nm typické při přítomnosti Au nanočástic ve vrstvě. Optická měření ukazují nukleaci Au nanočástic v SiO₂ po žíhání při 600°C a naopak redistribuci Au částic ve sklech obsahujících NaO₂ např. sklo B, jejichž struktura je méně zasíťovaná [24h, 27].

4.2 Příprava struktur pro optiku implantací iontů Er⁺ do LiNbO₃

4.2.1 LiNbO₃ a způsoby dopace

Niobičnan lithný (LiNbO₃, LN) je jedním z nejvíce používaných materiálů pro fotoniku. Je to perspektivní materiál pro aplikace v integrované optice a optoelektronice díky kombinaci svých vlastností a charakteristik [29]. Niobičnan lithný (LN) je syntetický krystal, který lze pěstovat ve formě monokrystalů o velkých rozměrech a je zároveň levným vstupním materiálem pro optické a fotonické členy, struktura krystalické jednotky hexagonální struktury LN je na obr. 4.4. Niobičnan lithný se dá dotovat různými prvky ve velkých koncentracích, v současnosti se tento materiál dotuje prvky vzácných zemin (např. Er, Yb, Nd, Tm atd.) pro účely výroby optických zesilovačů, vlnovodných laserů a využití jeho specifických optických vlastností pro modulaci optického záření.

Díky možnosti kombinace jak laserových vlastností tak vlastností elektro-optických, akusticko-optických a nelineárních optických vlastností je erbiem dotovaný niobičnan lithný (Er:LiNbO₃) velmi studovaným materiálem [29]. Velkou předností Er:LiNbO₃ je možnost integrace aktivních a zároveň pasivních součástek a zařízení při operační vlnové délce světla okolo 1,5μm. Bylo zjištěno, že chemické vazby Er v daném materiálu, změny struktury matrice ve vrstvě dopované opticky aktivním prvkem mají významný vliv na optický výtěžek



Obrázek 4.4: Jednotka hexagonální krystalické struktury LiNbO_3 s vyznačenými pozicemi obsazenými Li, Nb a O atomy, dále jsou uvedené volné oktaedrické a tetraedrické pozice v buňce monokrystalu.

a případné optické ztráty v připravených optických strukturách [30, 31].

Díky anisotropii monokrystalu LiNbO_3 se v různých krystalografických směrech šíří optické záření odlišným způsobem. Z toho důvodu se ve fotonice u monokrystalického niobičnanu lithného používají krystalografické řezy s různými orientacemi. Mezi nejpoužívanější krystalografické řezy LiNbO_3 patří řez Z a řez X; používáme také speciální řezy LiNbO_3 označované Y, které jsou různě orientovány vzhledem ke štěpné rovině krystalu, konkrétně jde o řez kolmý na štěpnou rovinu Y_{\perp} a řez rovnoběžný se štěpnou rovinou Y_{\parallel} . Popis zmíněných typů řezů LiNbO_3 v hexagonální notaci je uveden v Tabulce č. 4.2.

Typ řezu LiNbO_3	Popis řezu	Krystalografická rovina $\{hkl\}$	Krystalografická rovina $\{hkil\}$
Z	Kolmý na krystalografickou osu z	$\{001\}$	$\{0001\}$
X	Kolmý na krystalografickou osu x	$\{110\}$	$\{11\bar{2}0\}$
Y_{\parallel}	Rovnoběžný se štěpnou rovinou	$\{012\}$	$\{01\bar{1}2\}$
Y_{\perp}	Kolmý na štěpnou rovinu	$\{104\}$	$\{10\bar{1}4\}$

Tabulka 4.2: Popis použitých krystalografických řezů LiNbO_3 . Převzato z [28]

Technologie přípravy erbiem dotovaného niobičnanu lithného lze rozdělit na dotování objemové a lokalizované. První z nich je realizováno při růstu krystalu Czochralského metodou a iont Er je tak obsažen v celém objemu materiálu. Způsobů lokalizované dotace

Er iontu do materiálu monokrystalu, kdy je pak erbium obsaženo pouze v tenké povrchové vrstvě, je více. Existuje řada technik pro zabudování Er do matrice LiNbO_3 tj. iontová implantace, termická difúze z taveniny, iontové výměny a techniky využívající difúzi z vrstvy deponované na povrchu LiNbO_3 , která obsahuje Er (např. lze deponovat vrstvu kovového Er, nebo oxidu Er_2O_3) viz [32, 33]. Iontová implantace vzácných zemin do povrchové vrstvy LiNbO_3 není dosud standardní, přestože nabízí velkou variabilitu ve volbě senzibilizérů tj. četné možnosti ovlivnění luminiscenčních spekter. Důvodem je především značné poškození struktury krystalu během implantace a nutnost následného žíhání. Ukazuje se, že vhodná teplota žíhání leží mezi 500 a 1000°C. Systematická studie chování řezů niobičnanu lithného při samotné implantaci a také při následném žíhání v literatuře prakticky chybí. V našich experimentech jsme se zabývali inkorporací Er a vytvářením vlnovodných struktur různými depozičními metodami (objemová dopace, protonová výměna, difúze Er z taveniny erbitých solí, difúze z povrchově deponovaných vrstev a nově v posledních letech iontovou implantací Er^+ iontů) a jejich charakterizací metodami RBS, ERDA, RBS-kanálování.

Pro ilustraci uvádím pouze výsledky vytváření optických struktur v LiNbO_3 a v Er: LiNbO_3 metodou iontové implantace a protonové výměny. Monokrystalický materiál Er: LiNbO_3 je již objemově dotovaný Er a byl dále upraven metodou protonové výměny za účelem vytvoření laserového vlnovodu. Základem přípravy vlnovodu je zvýšení indexu lomu v lokalizované vrstvě, což může být provedeno protonovou výměnou. V prvním kroku dojde k difúzi H^+ iontů do matrice a v druhém kroku (žíhání) dochází k jejich redistribuci v krystalu. Proces musí být prováděn pod Curiovou teplotou materiálu (615°C). Charakterizace připravených struktur byla prováděna metodou ERDA pro stanovení hloubkových profilů vodíku při různých podmínkách žíhání a protonové výměny, dále metodou RBS-kanálování pro charakterizaci strukturálních změn krystalické matrice po protonové výměně a žíhání.

V druhém experimentu byly různé krystalografické řezy LiNbO_3 implantovány ve spolupráci s Helmholtz-Zentrum, Dresden-Rossendorf ionty Er^+ s energií 330 keV a fluencemi $1,0 \times 10^{15}$, $2,5 \times 10^{15}$ a $1,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Tenké optické vrstvy byly žíhány v atmosféře kyslíku při teplotě 350 – 1000 °C. Cílem experimentů bylo studium mechanismu hojení struktury LiNbO_3 po iontové implantaci pomocí metody RBS-kanálování, případně modifikace

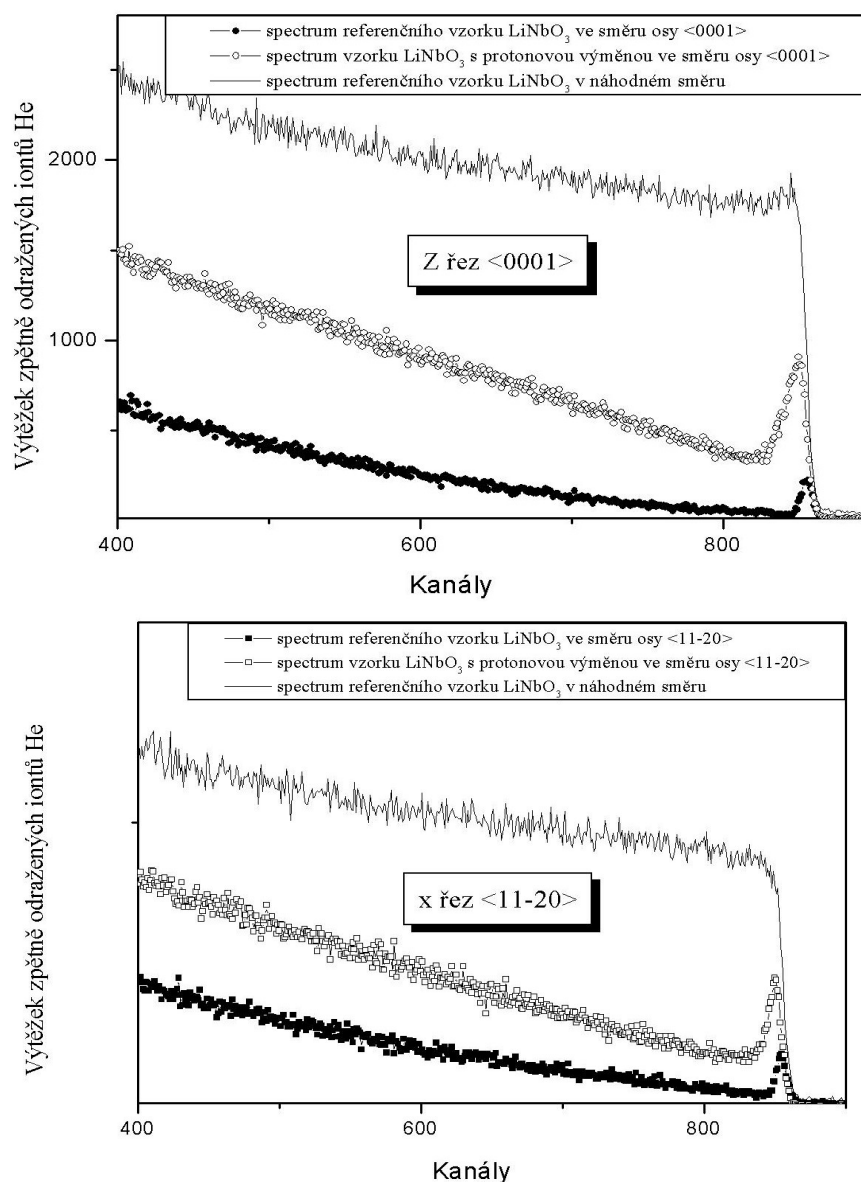
vrstvy krystalu po iontové implantaci. Za tímto účelem byly rozdílné krystalografické řezy LiNbO_3 implantovány při různých energiích iontů a s různou fluencí. Dále byla u připravených vzorků měřena luminiscenční spektra. Připravené struktury byly zkoumány metodou RBS (stanovení profilu Er) a strukturální analýza byla provedena metodou RBS-kanálování.

4.2.2 Strukturální a prvková analýza LiNbO_3 metodami ERDA a RBS-kanálování

V případě studia optických vrstev připravených v Er:LiNbO_3 (nebo alternativně Er:LiTaO_3) protonovou výměnou bylo metodou ERDA zjištěno, že obsah vodíku v modifikované vrstvě se mění s dobou protonové výměny, se vzrůstajícím časem protonové výměny obsah vodíku v povrchové vrstvě Er:LiNbO_3 klesá. Žíhání má výrazný vliv na změny hloubkových profilů vodíku, snižuje se koncentrace na povrchu a vodík se redistribuuje více do hloubky. Propustnost v různých krystalografických směrech krystalu Er:LiNbO_3 pro vodík se liší a rovněž se různí míra modifikace struktury krystalu v různých řezech při stejných podmínkách protonové výměny [35].

Metodou RBS-kanálování byla prokázána modifikace a vnitřní pnutí v povrchové vrstvě krystalu v krystalografických orientacích $\langle 11 - 20 \rangle$ a $\langle 0001 \rangle$, což však může být žíháním eliminováno. Největší modifikace krystalické mřížky a současně největší vnitřní pnutí (identifikované metodou rentgenovské difrakce - XRD) bylo prokázáno pro krystalografickou orientaci $\text{Er:LiNbO}_3 \langle 0001 \rangle$. Současně ve strukturách připravených v této krystalografické orientaci Er:LiNbO_3 metoda ERDA prokázala největší koncentraci vodíku. XRD analýza potvrdila zvětšení mřížkové konstanty ve směru kolmém k řezu $\text{Er:LiNbO}_3 \langle 0001 \rangle$. Výsledky výše uvedených metod byly dále srovnávány s analogickým experimentem, který byl proveden v krystalu Er:LiTaO_3 . Výsledky byly publikovány v [35, 36h].

Spektra získaná metodou RBS-kanálování lze využít ke studiu modifikace monokrystalického materiálu, jak jsme učinili v případě, kdy původní dopovaný materiál Er:LiNbO_3 byl metodou protonové výměny modifikován tak, že byla vytvořena cca 10 mikrometrová vrstva s odlišným indexem lomu. Ukazuje se, že protonová výměna způsobí modifikaci krystalu – mřížková konstanta se ve dvou směrech podél krystalických os zvětší, pro různé



Obrázek 4.5: Srovnání náhodného (random) RBS spektra se spektrem ve směru hlavní krystalické osy (aligned) Er:LiNbO₃ a Er:LiNbO₃ modifikovaného protonovou výměnou pro krystalografické orientace LiNbO₃ <0001> nahore a orientace <11 – 20> dole. Převzato z [35].

řezy krystalem tak sledujeme různé výtěžky zpětně odražených iontů, pokud iontový svazek dopadá paralelně s osou krystalografického řezu (obr. 4.5).

Příkladem dalšího možného použití metody RBS-kanálování je studium polohy laserově aktivního prvku Er v krystalu Er:LiNbO₃. Krystal je objemově dopovaný Er, které je přidáváno do taveniny při růstu krystalu a selektivně obsazuje volné polohy v krystalické struktuře LiNbO₃. Polohu Er atomů lze velmi přesně určit na základě tvaru úhlových skenů

výtěžků zpětně odražených iontů. Studium závislosti výtěžku ve spektru zpětně odražených iontů v oblasti energií odpovídající signálu Er na úhlu dopadu svazku tzv. úhového skenu podél tří význačných krystalografických os krystalu Er: LiNbO₃ $\langle 0001 \rangle$, $\langle 11 - 20 \rangle$ a $\langle 01 - 10 \rangle$ lze stanovit polohu Er v krystalické mřížce LiNbO₃ v povrchové modifikované vrstvě. Podrobným studiem tvaru úhlové závislosti výtěžku zpětně odražených iontů s následnou simulací, s využitím Monte Carlo algoritmu a binárních kolizí, lze určit přesnou polohu dopantu Er v krystalické mřížce. Byly prováděny simulace s použitím programu FLUX [34], který umožňuje pro zadaný krystal simulovat trajektorie vysoko-energetických iontů v monokrystalickém materiálu ve směru podél hlavních krystalografických os. V rámci modelu je simulována hustota iontů podél význačného krystalografického směru se zahrnutím binárních kolizí, kdy iontový svazek je fokusován elektrostatickými poli jednotlivých atomů v krystalické struktuře v závislosti na volbě krystalografické orientace v daném krystalu.

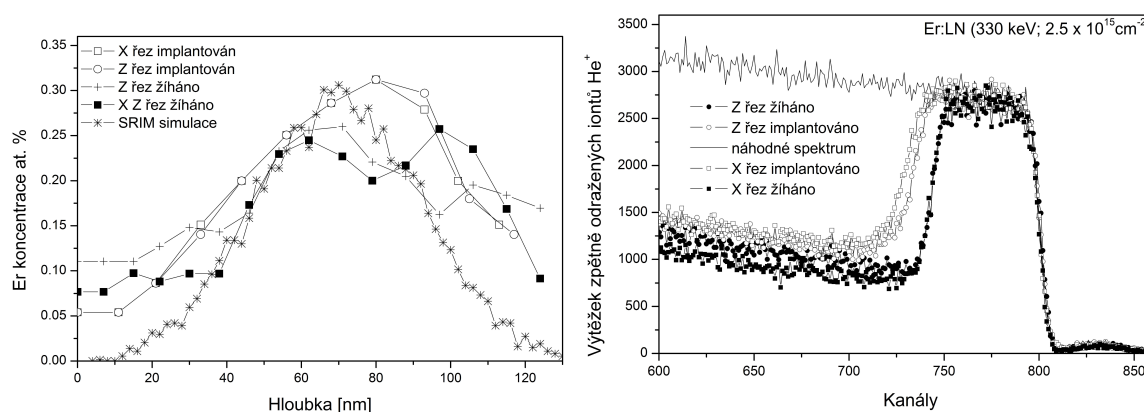
Srovnáním úhlové závislosti výtěžku iontů se simulacemi pro různé polohy Er ve volných substitučních polohách byla určena poloha Er. Atom Er preferenčně obsazuje volné Li polohy uprostřed oktaedru LiNbO₃ a je posunut ve směru krystalografické osy kolmé na řez $\langle 0001 \rangle$ viz schéma buňky krystalu obr. 4.4 [35].

Druhý přístup k vytvoření optických planárních struktur je lokalizovaná dopace metodou iontové implantace. Krystaly LiNbO₃ implantované ionty Er⁺ jsou modifikovány v tenké povrchové vrstvě, která je obohacena laserově aktivním prvkem. Hloubkové profily implantovaného Er byly studovány metodou RBS v implantovaných vzorcích a vzorcích žíháných při teplotě 350 a 600°C. Bylo zjištěno, že hloubkové profily Er jsou nejvíce ovlivněny žíháním v případě nejnižších implantačních fluencí a nejméně v případě použité nejvyšší fluence $1,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Současně je specifické chování Er iontů v případě různých krystalografických orientací. Největší mobilita Er byla zjištěna v případě řezu $Y \perp \langle 10 - 14 \rangle$.

Metoda RBS-kanálování byla použita pro studium modifikace struktury implantovaného LN a její rekonstrukce po žíhání. Nejmenší míru rekonstrukce vykazuje $Y \perp \langle 10 - 14 \rangle$ řez a největší Z $\langle 0001 \rangle$. Míra rekonstrukce může být ve spektru identifikována jako pokles výtěžku zpětně odražených iontů v modifikované oblasti krystalu, kterou sledujeme na obr. 4.6 v oblasti kanálů 700–800 kanálovacího spektra RBS. Na obrázku vidíme, že množství ne-

KAPITOLA 4. CHARAKTERIZACE STRUKTUR PŘIPRAVENÝCH IONTOVOU IMPLANTACÍ JADERNÝMI ANALYTICKÝMI METODAMI

uspořádaných atomů v povrchové vrstvě krystalu ve směru osy krystalografického řezu (aligned spektrum) je maximální, proto je výtěžek zpětně odražených iontů srovnatelný se spektrem měřeným při svazku iontů dopadajícím v náhodném směru. Ani po žíhání při 350 °C nedojde ke snížení výtěžku v modifikované implantované vrstvě, což je dáno použitou vysokou implantační fluencí iontů provázenou vytvoření vrstvy se 100% mírou neuspořádanosti. U menších fluencí $1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ lze pozorovat rekonstrukci struktury po žíhání, která se projeví poklesem výtěžku ve spektru iontů. V případě vyšších implantačních dávek se rekonstrukce projeví postupnou rekonstrukcí krystalického materiálu na rozhraní implantované vrstvy a nepoškozeného substrátu, tedy rekonstrukce se projeví zmenšením tloušťky modifikované vrstvy, jak je tomu na obr. 4.6 vpravo. V následných experimentech se ukázalo, že zvýšení teploty žíhání na 600 °C a 1000 °C vede postupně ke kompletní rekonstrukci struktury LiNbO_3 a tím ke snížení množství neuspořádaných atomů v krystalické struktuře.



Obrázek 4.6: Hloubkové profily Er v LiNbO_3 implantované s energií 330 keV, s fluencí $2,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, 7° mimo osu kolmou na krystalografickou orientaci, pro krystalografické řezy Z $\langle 0001 \rangle$ a X $\langle 11 - 20 \rangle$ (vlevo) a RBS-kanálovací spektra těchto řezů – srovnání vzorků implantovaných a žíháných při 350 °C po implantaci (vpravo). Převzato z [37h].

Bylo potvrzeno, že po žíhání se výrazně zvýšila intenzita luminiscence v oblasti okolo 1535 nm. Intenzita luminiscence připravených vzorků se liší v závislosti na řezu LiNbO_3 a podmínkách implantace. Nově se prokázalo, že při implantaci erbia do LiNbO_3 záleží na zvoleném krystalografickém řezu monokrystalu. Nejvyšší mobilita Er a luminiscenční vlastnosti se objevily vždy v řezu Y $\langle 10 - 14 \rangle$ s použitím různých experimentálních podmí-

nek implantace, přičemž tato krystalografická orientace vykazuje nejnižší míru schopnosti rekonstrukce po žíhání krystalu.

Výsledky komplexního studia výše uvedených struktur připravených metodou protonové výměny a iontové implantace v krystalech LiNbO_3 jadernými analytickými metodami (RBS, ERDA a RBS-channeling), metodami rentgenovské difrakce (XRD) a měřením optických a vlnovodných vlastností připravených struktur byly publikovány a jsou obsaženy v připojených publikacích [35]–[39h].

4.3 Příprava nanostruktur v polymerech metodou iontové implantace kovových iontů

4.3.1 Aplikace nanostruktur připravených v polymerech

Metalizované polymery představují atraktivní struktury použitelné v nejrůznějších technologických odvětvích jako je automobilový průmysl, kompaktní disky, elektrické stínění až po potravinářské fólie a biosenzory [40, 41, 42]. Struktury na bázi polymeru a kovu jsou základem konstrukce diod s negativním diferenciálním odporem [42], LED v optoelektronice, organických tranzistorů nebo zařízení MEMS (Micro-electro-mechanical systems) [43]. Systémy polymer-kov připravené penetrací kovových částic za zvýšené teploty [44, 45] jsou intenzivně sledovány jako výchozí materiál pro konstrukci senzorů vlhkosti nebo optických prepínačů [46]. Některé polymery (zejména polyimidy) jsou perspektivní z hlediska své teplotní stability a odolnosti proti chemikáliím, mechanické deformaci i ionizujícímu záření. Kovové nanočástice (MNP – Metal NanoParticles) jsou velice zajímavé z hlediska svých význačných elektrických, optických a magnetických vlastností. Kompozity polymer-nanočástice jsou perspektivní pro aplikace nanokompozitních materiálů v elektrochemických senzorech a biosenzorech [47]. Fyzikální vlastnosti pevné látky na úrovni nanočástic jsou výrazně odlišné od vlastností objemových materiálů. Unikátní jevy pozorované na úrovni nanoobjektů umožňují přípravu nanostrukturálních materiálů s význačnými elektrickými a magnetickými vlastnostmi jako základ pro magnetická záznamová média, magnetické senzory atd. [48].

Jednou z možností přípravy kovových nanočástic je iontová implantace (viz kapi-

tola 3). Iontová implantace vysokými fluencemi iontů do polymerů vede k vytvoření lokálního přebytku koncentrace implantovaných atomů a při relaxaci implantovaného systému dochází k tvorbě kovových precipitátů, koloidních částic, granulárních vrstev nebo nanočástic. Koncentrační profil implantovaných prvků a velikost nanočástic, mohou být do jisté míry kontrolovány podmínkami iontové implantace. Použitím iontové implantace může být vytvořeno mnoho druhů nanočástic, které se formují v podpovrchových vrstvách v našem případě dielektrických materiálů. Studie morfologie generovaných nanočástic a klastrů je oblast intenzivního výzkumu [49, 50].

V našich experimentech jsme se zabývali přípravou kovových nanočástic metodami ozařování metalizovaných (Au, Ag a Cu) fólií syntetických polymerů nízko-energetickými ionty z plasmatického výboje [49] a implantací syntetických polymerů kovovými ionty Ni^+ , Co^+ a Mn^+ s energiemi do 80 keV. V prvním případě jsme studovali vliv nízko-energetických iontů z plasmatu na difúzi kovových nanočástic do polymerů z tenké kovové vrstvy deponované napařováním na polymerní fólii a srovnávali jsme různé typy polymerů lišící se hustotou, radiační odolností a složením a současně jsme porovnávali změny hloubkových profilů kovů v polymerech v závislosti na typu difundovaného kovu [49].

V druhém případě jsme připravovali kovové nanočástice přímo implantací do syntetických polymerů. Výběr polymerů byl dán snadnou dostupností, zpracovatelností a vyšší radiační i tepelnou odolností syntetických fólií, neboť dalším krokem bylo žíhání implantovaných polymerů při teplotě blízké teplotě skelného přechodu polymerů T_g , kde nás zajímala stabilita nebo naopak případná mobilita nanočástic v polymerní matici.

Prvkové složení, hloubkové profily prvků v implantovaných polymerech byly určeny metodami RBS a ERDA se svazkem iontů He^+ s energií 2,5 MeV produkovaných urychlovačem Tandetron. Měření byla provedena v šikmé geometrii (viz kapitoly 2.1 a 2.3), umožňující souběžnou detekci zpětně rozptýlených iontů a vyražených jader vodíku. Součástí studia morfologie připravených nanostruktur bylo použití mikroskopických metod mikroskopie atomárních sil (Atomic Force Microscopy – AFM), transmisní elektronové mikroskopie (TEM) s následným počítačovým zpracováním obrazu, které nám umožnilo stanovit statistickou distribuci velikostí vytvořených nanočástic. Metodika zpracování obrazu, která

umožňuje stanovit v dané oblasti statistickou distribuci velikostí implantovaných částic, je popsána v [52h] a byla vyvinuta specificky pro tento účel. Výsledkem metody AFM byly parametry povrchové morfologie – především střední hodnota drsnosti R_a , která je definována jako střední aritmetický průměr absolutních hodnot rozdílu mezi povrchem vzorku a referenční hladinou.

Optické a elektrické vlastnosti byly sledovány pomocí UV Vis spektroskopie s použitím přístroje Perkin-Elmer v rozsahu vlnových délek 150-800 nm a dvoubodovým měřením plošného elektrického odporu modifikovaných polymerů. Pro měření elektrických vlastností byly naprášeny Au kontakty a měření bylo provedeno ve vakuu. Pro studium chemických vazeb v implantovaném polymeru byla použita spektroskopie foto-elektronů buzených rentgenovským zářením (XPS). Optické a elektrické vlastnosti byly studovány ve spolupráci s VŠCHT, Praha.

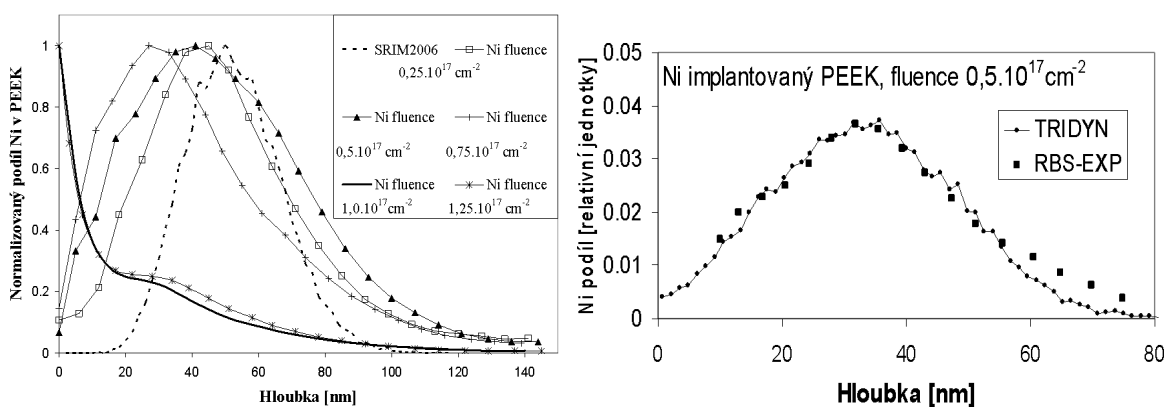
4.3.2 Polymery implantované Ni^+ a Co^+ ionty s energií 40 - 80 keV

Syntetické polymery PET, PEEK a PI ve formě tenkých fólií dodané firmou Goodfellow (USA) byly implantovány ionty Ni^+ a Co^+ v rozsahu energií 40 – 80 keV ve spolupráci s Physical-Technical Institute v Kazani, Rusko vysokými fluencemi iontů v rozmezí $10^{16} - 10^{17}$ iontů $\cdot \text{cm}^{-2}$ při pokojové teplotě, což kladlo značné požadavky na chlazení implantovaného materiálu. Předpokládalo se vytvoření granulárních, kovových struktur s význačnými elektrickými a magnetickými vlastnostmi, tak jak to bylo realizováno za podobných podmínek např. v rutilu (TiO_2) [50].

Hloubkové profily implantovaných prvků, morfologie nanostruktur v modifikované vrstvě polymeru, povrchová morfologie polymerů a další optické a elektrické vlastnosti byly zkoumány u implantovaných vzorků a poté u vzorků žíhaných v rozmezí teplot 50 – 300 °C v závislosti na teplotě skelného přechodu T_g daného typu polymeru. Připravené nanostruktury v polymerech po žíhání byly studovány jadernými analytickými metodami RBS a ERDA, které umožňují provést prvkové hloubkové profilování implantovaných prvků a sledovat případnou změnu složení implantovaného polymeru s velkou citlivostí. V povrchové vrstvě implantovaného polymeru, tj. do hloubky cca 500 nm, můžeme určit koncentrační

profil O, C a H s chybou do 0,5 atomárních %. Hloubkové profily implantovaných prvků Ni a Co byly srovnávány se simulacemi s použitím softwaru SRIM a TRIDYN [51].

Výsledkem měření metodou RBS byly hloubkové profily implantovaných prvků Ni a Co, kde byly sledovány změny implantačních profilů v závislosti na implantační fluenci. S rostoucí fluencí implantovaných iontů dochází k posunu koncentračního maxima implantovaných Ni a Co atomů k povrchu vzorku viz obr. 4.7. V případě implantace polymerů ionty Co^+ byly změny hloubkových profilů s rostoucí fluencí implantovaných iontů méně průkazné viz obr. 4.8, neboť implantace Co probíhala s použitím výrazně nižších iontových fluencí. V obrázku 4.8 je prezentovaná poloha koncentračního maxima implantovaného prvku R_P a směrodatná odchylka hloubkového rozdělení ΔR_P pro experimentální profily a je uvedeno srovnání těchto parametrů se simulovanými parametry promítnutého doletu a směrodatné odchylky promítnutého doletu v programu SRIM. V našem případě může být promítnutý dolet iontů R_P simulovaný programem SRIM identifikován s polohou koncentračního maxima měřeného metodou RBS, protože jsme takto hodnotili pouze symetrické profily s použitím vyrovnání funkční závislosti Gaussovským rozdělením.

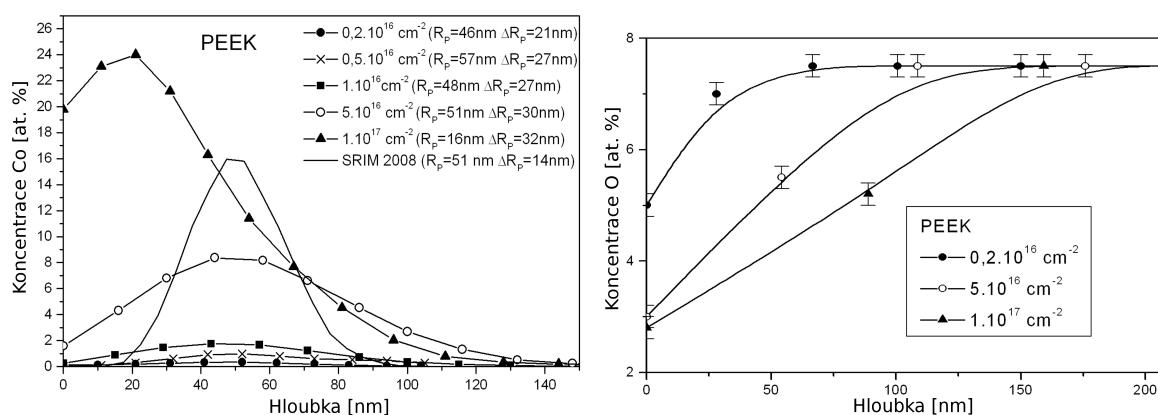


Obrázek 4.7: Hloubkové profily Ni stanovené metodou RBS v polymerech implantovaných při energii 40 keV v rozmezí implantačních fluencí $0,25 \times 10^{17} - 1,25 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ do polymeru PEEK vlevo a srovnání hloubkového profilu Ni se simulací TRIDYN pro implantační fluenci $0,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ vpravo. Obrázek převzat z [57h].

Iontová implantace polymerního materiálu je provázena vznikem a případným únikem lehkých degradačních produktů z polymerních řetězců, což vede ke karbonizaci materiálu, odprašování a ztenčování povrchové vrstvy viz také [53, 54h]. Tyto procesy jsou rozdílné pro různé typy polymerů v závislosti na zasíťování polymeru a složitosti jeho monomeru

[55]. Profily implantovaného Ni po implantaci fluencí iontů $0,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ bylo možné dobře simulovat pomocí programu TRIDYN. Pro první simulace hloubkových profilů byl použit program SRIM, který však nezahrnuje výše zmíněné degradační procesy, průběžné změny hustoty a složení materiálu, které významně ovlivňují profil implantovaných iontů. Proto byl použit dále software TRIDYN, který zahrnuje dynamický výpočet změny doletu iontů na základě aktuální změny složení a hustoty substrátu vlivem implantace (viz obr. 4.7).

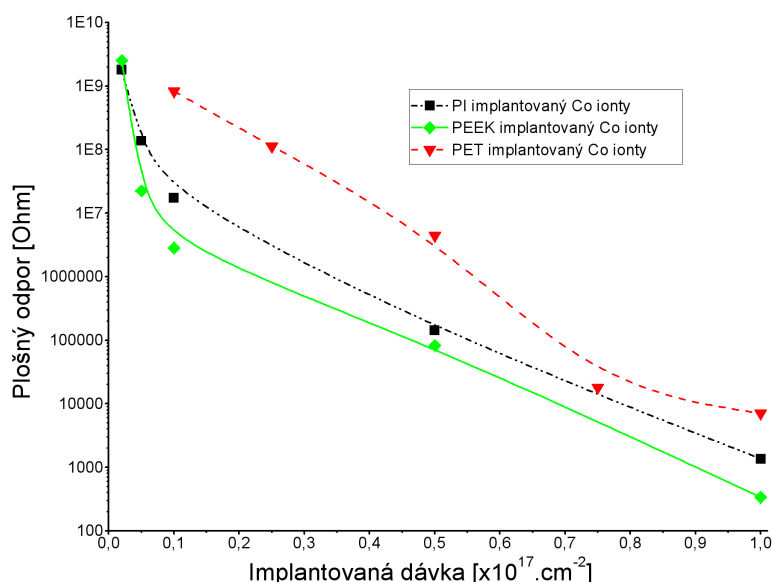
Metody RBS a ERDA potvrdily výrazné snížení obsahu vodíku a kyslíku v implantované vrstvě, kde jsme sledovali úplný úbytek vodíku ve vrstvě implantovaného polymeru PEEK a PI pro fluence nad $0,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ a dále jsme srovnávali úbytek kyslíku v modifikované vrstvě, který byl nejprůkaznější pro PEEK v případě implantace Co^+ iontů. UV-Vis spektroskopie potvrzuje vznik dvojných vazeb a postupnou modifikaci struktury polymeru v případě PET a saturaci absorpce UV Vis a tím i strukturálních změn v případě PI a PEEK u implantačních dávek nad $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Saturace byla potvrzena i v případě tloušťky vytvořené dehydrogenované vrstvy v modifikované vrstvě pro PI a PEEK metodou ERDA.



Obrázek 4.8: Hloubkové profily atomů Co implantovaných při energii 40 keV v rozmezí implantačních fluencí $0,2 \times 10^{17} - 1,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ do polymeru PEEK - vlevo a koncentrační profily kyslíku v implantované vrstvě PEEK - vpravo.

V polymerech modifikovaných ozařováním ionty dochází ke změně elektrických vlastností. Nad jistou fluencí dochází k rapidnímu poklesu elektrického plošného odporu modifikovaných vrstev polymeru. Byly měřeny elektrické vlastnosti vzorků polymerních substrátů implantovaných ionty Co^+ a Ni^+ v rozsahu dávek $10^{15} - 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ dvoubodovou metodou měření plošného odporu. Na obr. 4.9 je vidět progresivní pokles plošné vodivosti

v modifikovaných polymerech PET, PEEK a PI po implantaci v závislosti na rostoucí implantační fluenci, která je v souladu s nárůstem absorpce UV Vis záření. Největší změnu elektrického plošného odporu jsme identifikovali u polymeru PEEK viz také [54h].



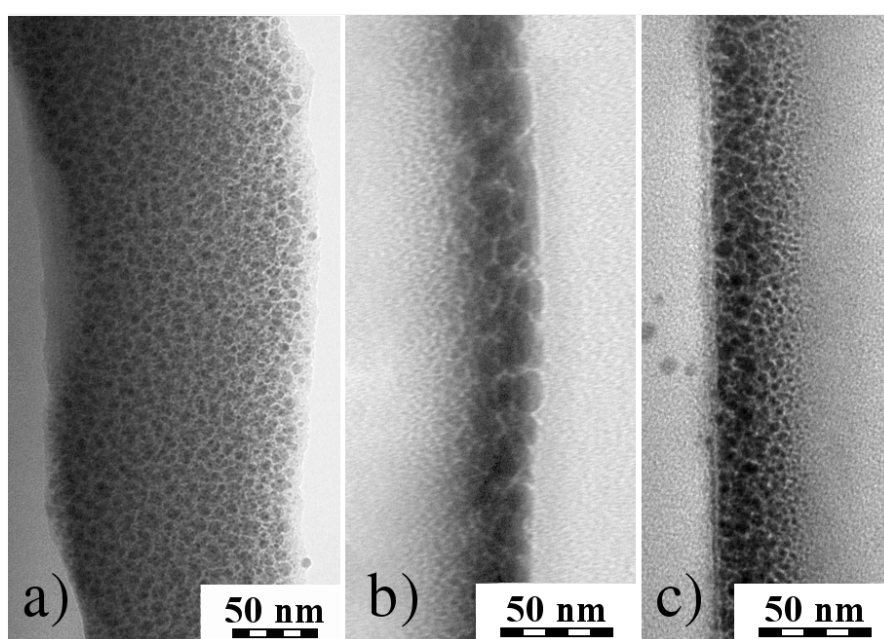
Obrázek 4.9: Elektrický plošný odpor implantovaného PET, PI a PEEK v závislosti na použité implantační fluenci Co⁺, 40 keV. Typická relativní chyba měření je 5%.

Následné žíhání může významně ovlivnit morfologii připravených nanostruktur v polymerech. Po žíhání při teplotě v rozmezí 100-300°C, dle typu polymeru, po 20 minutách sledujeme pokles Ni v povrchové vrstvě a vytvoření nesymetrického hloubkového profilu Ni, což může být způsobeno migrací Ni nanočástic do nitra vzorku. Pozorované jevy mohou souviset i se změnami povrchové morfologie, které jsou sledovány současně metodou AFM. V polymeru PET pozorujeme po žíhání pokles koncentrace Ni v hloubce odpovídající maximální koncentraci implantovaného Ni a rozšíření hloubkového profilu do hloubky polymeru. U polymeru PEEK nejsou změny Ni koncentračních profilů po žíhání pozorovatelné. Lze se domnívat, že žíhání polymerů implantovaných vysokými dávkami iontů, kdy je překročena mez rozpustnosti prvku v daném materiálu, může vést k migraci a agregaci shluků implantovaného prvku v závislosti na struktuře a tedy typu polymeru viz [54h].

Součástí studia morfologie připravených nanostruktur bylo použití mikroskopických metod AFM a TEM. Velikost a distribuce Ni nanočástic byla sledována metodou TEM. Proká-

KAPITOLA 4. CHARAKTERIZACE STRUKTUR PŘIPRAVENÝCH IONTOVOU IMPLANTACÍ JADERNÝMI ANALYTICKÝMI METODAMI

zalo se, že s rostoucí fluencí iontů dochází ke vzniku větších částic Ni viz obr. 4.10 a-c. Vzorky implantované fluencí $0,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ vykazovaly podobnou střední velikost Ni nanočástic pro všechny typy polymerů v rozmezí 2,6 nm (PI) až 2,8 nm (PET). Žíhání při teplotách od 100°C do 300°C mělo za následek jen malý pokles střední velikosti Ni nanočástic. Výraznou tvorbu nanočástic pozorujeme u fluencí vyšších než 10^{16} cm^{-2} a největší Co a Ni nanočástice byly pozorovány v PET (viz obr. 4.10 b). Výsledky obrazové analýzy TEM mikrofotografií jsou prezentovány na obr. 4.11.

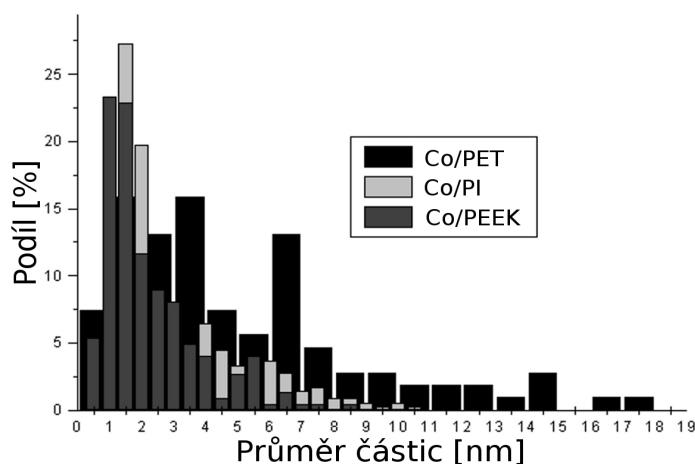


Obrázek 4.10: TEM mikro-fotografie Ni nanočástic v polymerech připravených iontovou implantací Ni^+ iontů, 40 keV a fluencí $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ a) PI, b) PET a c) PEEK.

Plošný elektrický odpor implantovaných polymerů je klesající funkcí fluence iontů. Následné žíhání snižuje elektrický plošný odpor, který dosáhne minima při teplotě žíhání 120°C . Změny mohou být spojeny s reorganizací kovových nanočástic a změnami ve struktuře polymeru. Měření metodou rtg. zářením buzené emise fotoelektronů (XPS) ukázalo rozdílný podíl oxidačních stavů Ni v závislosti na typu polymeru a na implantační fluenci, což potvrzuje výrazný vliv struktury polymeru a jeho monomeru na následnou morfologii kovových nanočástic viz [54h]. Dramatické změny morfologie povrchu pozorované metodou AFM ukazují na erozní procesy probíhající na povrchu polymerů PET a PEEK pod vlivem iontového svazku. PI má složitější monomer ve srovnání s PET a PEEK, drsnost povrchu se

KAPITOLA 4. CHARAKTERIZACE STRUKTUR PŘIPRAVENÝCH IONTOVOU IMPLANTACÍ JADERNÝMI ANALYTICKÝMI METODAMI

v případě PI nezvyšuje na rozdíl od PET a PEEK, kde drsnost povrchu po implantaci dramaticky narůstá. Žíhání způsobilo pokles povrchové drsnosti v případě implantovaných PEEK a PET polymerů. Výrazná zrnitá povrchová struktura identifikovaná AFM na povrchu PEEK a PET polymerů po implantaci Co^+ a Ni^+ ionty po žíhání vymizí, morfologie povrchu implantovaného povrchu se mění a dochází ke snížení střední výšky objektů na povrchu viz [52h].



Obrázek 4.11: Sumarizace distribuce velikostí Co nanočástic v jednotlivých typech polymeru určených pomocí obrazové analýzy mikrofotografií pořízených metodou TEM.

5 Degradace materiálů energetickými ionty a studium energetických ztrát iontů v polymerech

Mechanismy radiačního poškození konstrukčních materiálů mají základní význam pro odhady životnosti jaderných zařízení, plánování úložišť jaderných odpadů, pro plánování nových zařízení určených pro likvidaci jaderných odpadů (projekty transmutace jaderných odpadů) a pro projekci zařízení pro řízenou termonukleární reakci jako nového zdroje energie. Energetické ztráty nabitých částic při průchodu prostředím mají zásadní význam pro jaderné analytické metody, dozimetrii a konstrukci detektorů nabitých částic. Široké spektrum a rozsah energií iontů produkovaných urychlovačem Tandetron umožňuje detailní studium takových procesů jako je excitace atomů a s tím spojená emise charakteristického rtg. záření, desorpce atomů při dopadu nabitých částic (sputtering), emise elektronů při interakci nabitých částic s látkami atp. Studium těchto procesů je aktuální jak z hlediska fundamentálního, tak i pro rozvoj metod pro analýzu povrchových vrstev látek.

5.1 Studium strukturální modifikace PEEK, PI a PET polymerů po ozařování ionty

Ozařování polymerů ionty je provázeno řadou efektů, které změní strukturu a tím i elektrické, optické případně mechanické vlastnosti polymerů. Energetické ionty v polymerech indukují degradaci polymerních řetězců, uvolnění chemických vazeb, tvorbu volných radikálů a uvolňování plynných produktů. Následné chemické reakce mezi těmito vysoce reaktivními produkty vede ke zvýšení zasíťování polymeru, vzniku dvojných vazeb případně kyslíkových struktur v závislosti na struktuře monomeru.

V rámci výzkumu a studia modifikace polymerů vlivem energetického záření byly

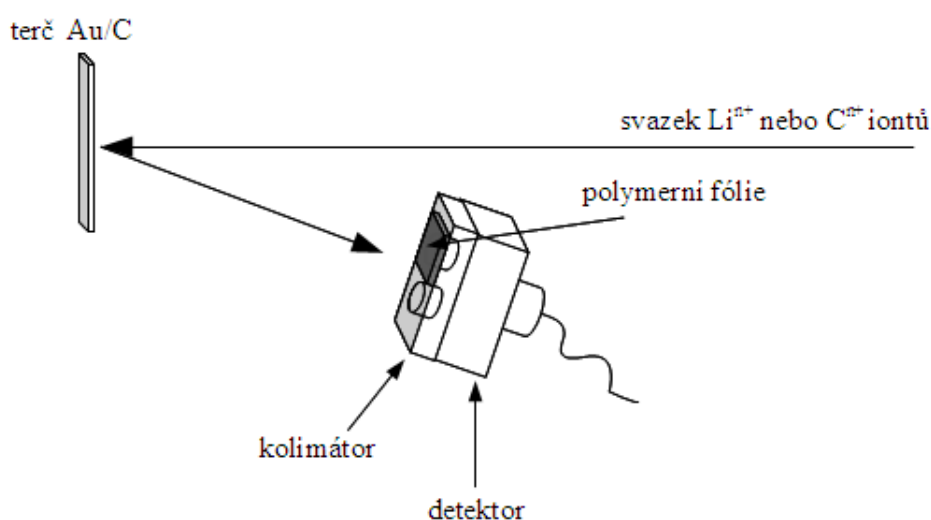
KAPITOLA 5. DEGRADACE MATERIÁLŮ ENERGETICKÝMI IONTY A STUDIUM ENERGETICKÝCH ZTRÁT IONTŮ V POLYMERECH

provedeny experimenty ozařování syntetického polymeru PEEK energetickými ionty Si^{2+} , Cu^{2+} a Ag^{2+} v rozmezí energií iontů 3-4.8 MeV. Byly použity svazky iontů z Tandetronu s fluencemi 10^{12} - 10^{14} iontů. cm^{-2} . Metody RBS a ERDA poskytly informace o složení modifikovaných polymerů a dále byla použita metoda infračervené spektroskopie (FTIR) pro studium strukturálních změn v polymeru po ozáření ionty. Cílem experimentu bylo srovnat působení energetických iontů rozdílných hmotností pro sledování strukturálních změn v polymerech způsobených rozdílnými mechanismy energetických ztrát tj. elektronovým a jaderným bržděním. Metoda ERDA potvrdila desorpci vodíku jako rostoucí funkci implantované fluence, přičemž desorpce byla srovnatelná pro různé typy použitých iontů. V případě kyslíku nebyla výrazná desorpce pozorována, můžeme se domnívat, že vysoce reaktivní kyslíkové radikály a produkty vzniklé rozbitím vazeb v polymeru okamžitě rekombinují na stabilní netěkavé produkty, které nejsou ze struktury polymeru uvolněny. Tento předpoklad byl potvrzen měření metodou FTIR, která ukazuje u ozářených polymerů vymizení absorpčních pásů odpovídajících vibračním pásům aromatických skupin v PEEK. Naopak se objevují absorpční pásy skupin C-H a C=O atd.

Dále jsme provedli experimenty s nižšími energiemi iontů Ar^+ , 150 keV a fluencemi 10^{12} - 10^{15} iontů. cm^{-2} . Zde opět bylo potvrzeno, že dochází k nárůstu desorpce vodíku v povrchové modifikované vrstvě a současně v tomto případě i k úniku kyslíku, neboť se uplatňuje především jaderné brždění, kde dochází k masivnímu poškození vazeb a vyrážení maticových prvků polymeru. Analýza s použitím UV Vis spektroskopie potvrdila s rostoucí implantační fluencí výrazný nárůst absorpce UV Vis záření v modifikovaném polymeru v souvislosti s dehydrogenací vrstvy, nárůstem dvojných vazeb a karbonizací povrchové ozářené vrstvy. Současně byla použita metoda anihilační pozitronové spektroskopie, která potvrdila v hloubce odpovídající doletu implantovaných iontů Ar^+ únik lehkých fragmentů O, H z polymeru vedoucí ke snížení doby života positronia v této hloubce. Výsledky studia degradace a modifikace polymerních materiálů energetickými ionty byly prezentovány v publikacích [52h, 54h, 56h, 57h].

5.2 Studium energetických ztrát iontů Li^{n+} a C^{n+} v PC a PP

Měření energetických ztrát různých iontů v polymerních materiálech bylo prováděno na urychlovači Tandetron MC 4130. Zatímco pro ionty menších hmotností (H^+ , He^+) existuje velký počet kvalitních měření brzdných schopností, v případě těžších iontů je experimentálních údajů mnohem méně. Zde uvádíme výsledky měření brzdných vlastností iontů Li^{n+} a C^{n+} v polypropylénu (PP) a polykarbonátu (PC). Energie použitých svazků iontů Li^{n+} a C^{n+} byla měněna s krokem 100 keV v rozsahu energií 3 – 7 MeV. Cílem bylo určit závislost energetických ztrát iontů na jejich energii a stanovit energetický rozptyl (energy straggling) po průchodu polymerem. Experimentální uspořádání měření energetických ztrát v polymerních fóliích je uvedeno na obr. 5.1.

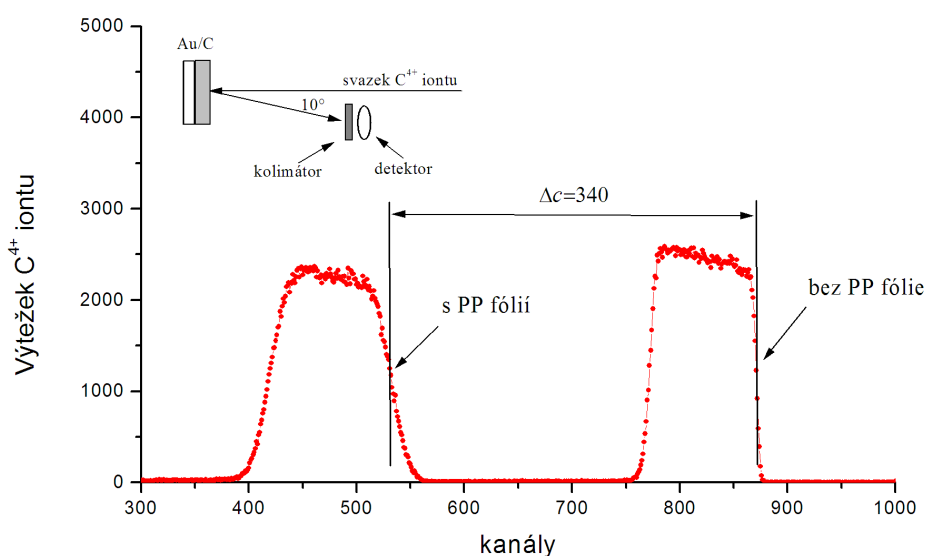


Obrázek 5.1: Uspořádání experimentu měření energetických ztrát iontů v polymerních fóliích

Měření bylo provedeno pomocí iontů, které se rozptylovaly pod úhlem 170° na tenké Au vrstvě. Rozptýlené ionty procházely tenkou fólií (PC, PP) umístěnou před detektorem a jejich energetická spektra po průchodu fólií a bez průchodu fólií byla měřena detektorem ULTRA-ORTEC. Pro tento účel byly zakoupeny fólie PC a PP od firmy Goodfellow s tloušťkami 6 a $4 \mu\text{m}$. Tloušťka byla ověřována vážením na mikrobalačních vahách, kdy byl z fólie vyříznut přesný segment plochy, s použitím obrazové analýzy pod mikroskopem byla určena jeho plocha a byl vážen. Ze znalosti hmotnosti a plochy segmentu s využitím

hustoty polymeru byla stanovena tloušťka polymerní fólie. Finální hodnoty tloušťek polymerů Δt byly určeny následovně: $0,35 \pm 0,02 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ pro PP a $0,72 \pm 0,03 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ pro PC. Změřené energetické brzdné ztráty iontů byly porovnány s teoretickými hodnotami používanými programem SRIM.

Výsledkem analýzy spekter zpětně odražených iontů a zpětně odražených iontů zpomalených PC a PP polymerní fólií jsou energetické ztráty iontů v dané tloušťce polymerního materiálu. Srovnání spekter iontů před a po průchodu polymerní fólií vidíme na obr. 5.2.



Obrázek 5.2: Spektrum C^{4+} iontů rozptýlených pod úhlem 170° na Au vrstvě po průchodu a před průchodem PP fólií. Z posunu energetické hrany signálu Au stanovíme energetickou ztrátu iontů a z rozšíření signálu po průchodu PP fólií určíme rozptyl energie iontů (energy straggling).

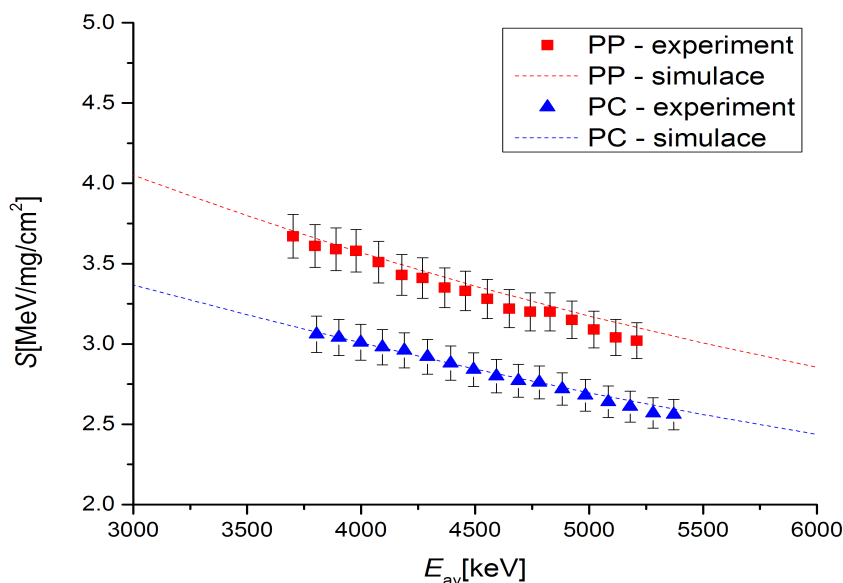
Energetické ztráty ΔE jsou určovány z posunu hrany signálu energetických iontů ve spektru rozptýlených iontů po průchodu fólií a spektra bez fólie a dále ze změřené hodnoty tloušťky polymerní fólie Δt . Lineární brzdná schopnost $S(E_{av})$ je určena vztahem 5.1 pro střední energii iontů E_{av} .

$$S(E_{av}) = \frac{\Delta E}{\Delta t}, \quad (5.1)$$

Střední energii E_{av} je definována vztahem:

$$E_{av} = E_1 - \frac{\Delta E}{2} \quad (5.2)$$

E_1 je energie iontů elasticky odražených od Au vrstvy a pro jejich výpočet z nominální energie iontů produkovaných urychlovačem E platí vztah $E_1 = K \cdot E$, kde K je kinematický faktor definovaný v kapitole 2.1.



Obrázek 5.3: Závislost lineární brzdě schopnosti $S(E_{av})$ Li^{n+} iontů na střední energii iontů E_{av} v rozsahu energií 3,8 – 5,4 MeV pro PC a 3,7 – 5,2 MeV pro PP ve srovnání se simulací programem SRIM (tečkovaná čára).

Relativní odchylka námi určených hodnot brzděných energetických ztrát iontů Li^{n+} $S(E_{av})$ v rozmezí středních energií iontů 3,8 – 5,4 MeV je odhadnuta na 3,7% pro PC. Byla použita procedura odhadu chyby jak je popsáno v [60]. V tomto výpočtu je zahrnuta odchylka tloušťky vrstvy PC 2%, odchylka homogenity fólie 3% a chyba stanovení pozice vysokoenergetické hrany ve spektru zpětně odražených iontů 1%. Relativní odchylka námi určených experimentálních hodnot brzděných ztrát $S(E_{av})$ Li^{n+} iontů v PP je odhadnuta na 4,4%. PP fólie vykazuje vyšší lineární brzdě ztráty ve srovnání s PC fólií viz obr. 5.3. Hodnoty lineární brzdě schopnosti PC a PP pro Li^{n+} ionty jsou v dobrém souladu s teoretickými hodnotami výpočtenými programem SRIM v případě PC je shoda v rámci relativní chyby 0,1–1,6% a v případě PP v rámci 0,5–2,8%.

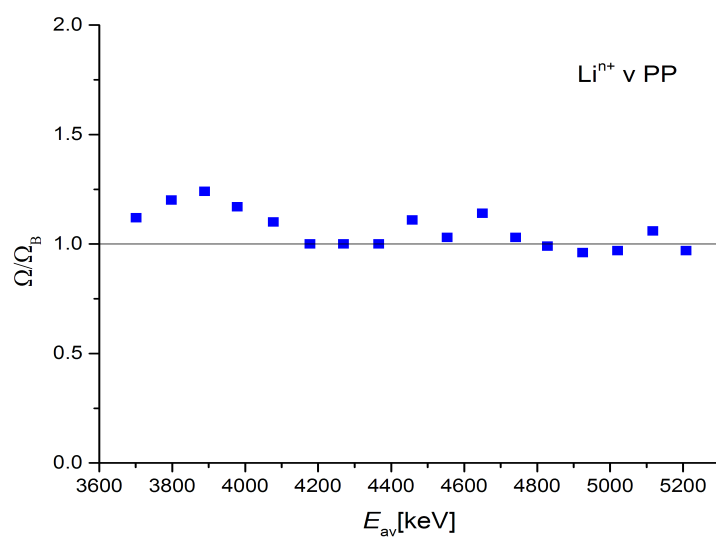
Lineární brzdě ztráty C^{n+} iontů v PC a PP v rozsahu energií 5,6 – 6,9 MeV v PC jsou v dobrém souhlasu se SRIM simulacemi pro energie nižší než 5,9 MeV. Pro energie iontů nad 5,9 MeV jsou lineární brzdě ztráty nižší než simulované hodnoty ve SRIM. Rozdíly mohou

být spojeny s nehomogenitami v použitých fóliích. Nejlepší souhlas se simulovanými daty byl pozorován u Li^{n+} iontů v PC fólii. Rozdíly mezi experimentálně naměřenými hodnotami lineárních brzdných ztrát Li^{n+} a C^{n+} iontů v PC a PP fóliích a teoretických hodnot simulovaných programem SRIM byly menší ve srovnání s prací [61]. V tomto experimentu jsme použili transmisní experimentální uspořádání pro měření lineárních brzdných ztrát iontů, brzdné ztráty iontů Li^{n+} a C^{n+} v PP a v PC byly srovnány se simulacemi SRIM a současně byl určován energetický rozptyl (energy straggling) iontů v materiálu Ω . Experimentálně určený energetický rozptyl energií iontů v polymerních fóliích Ω byl srovnáván s Bohrovou teorií [62]. Bohrova teorie předpokládá energetický rozptyl Ω_B původně monochromatického svazku iontů nezávislý na vstupní energii svazku iontů a lze jej vypočítat dle vztahu (5.3).

$$\Omega_B^2 = 16\pi^2 Z_p^2 \cdot e^4 \cdot Z_T \cdot \Delta t \quad (5.3)$$

Ve vztahu (5.3) počítáme energetický straggling pouze ze znalosti náboje projektilového iontu Z_p , náboje terčových jader Z_T a tloušťky vzorku Δt . Předpokládá zjednodušeně, že částice jsou plně ionizované a elektrony jsou v pevné látce ve formě elektronového plynu. Obvykle se toto přiblížení používá pro ionty splňující podmínku, že jejich vstupní energie E_{av} je menší než několik MeV/amu . Teorie je založena na předpokladu, že (i) rychlost projektilového iontu je mnohem větší než rychlosti orbitálních elektronů v atomech terče (fólie), (ii) energetické ztráty iontu ve fólii jsou velmi malé ve srovnání se vstupní kinetickou energií iontů a (iii) terčové atomy jsou náhodně rozděleny v objemu terče. Předpoklady (ii) a (iii) jsou ve většině případů aplikovatelné, ale předpoklad (i) je narušen pro nízké energie těžkých iontů. Podíl experimentálních a teoretických hodnot energetického rozptylu tzv. redukovaný energetický straggling Ω/Ω_B (podrobnosti výpočtu viz [59h]) v závislosti na energii iontů E_{av} pro Li^{n+} ionty v PC jsou zobrazeny na obr. 5.4.

Výsledky měření energetických ztrát iontů Li^{n+} a C^{n+} v polymerních fóliích PC a PP byly publikovány v článku [59h]. Rozptyl energie Li^{n+} iontů ve fóliích je v dobré shodě s Bohrovou teorií, v případě C^{n+} iontů se ukazují významnější fluktuace, které mohou být spojeny s degradací polymerních fólií pod vlivem dopadajících těžkých iontů, což způsobuje chemické a strukturální změny materiálu viz [62].



Obrázek 5.4: Redukovaný energetický straggling Ω/Ω_B pro ionty Li^{n+} v PC v závislosti na střední energii Li^{n+} iontů E_{av} .

6 Závěr

Habilitační práce stručně charakterizuje iontové analytické metody, popisuje instrumentaci pro tyto analytické metody používanou v laboratoři urychlovače Tandetron, která je unikátní v rámci ČR. Iontové analytické metody jsou vzhledem k nízkým detekčním limitům a dobrému hloubkovému rozlišení, které poskytují, nezastupitelné v materiálovém výzkumu, při kvalitativní a kvantitativní analýze nových progresivních materiálů. Současně iontové svazky umožňují modifikaci materiálů pro získání nejrůznějších struktur (nanostruktur, precipitátů, granulárních vrstev, modifikovaných materiálů pro bioaplikace, aplikace v oboru elektronika, optika, spintronika a další). Habilitační práce prezentuje nejvýznamnější výsledky využití iontových svazků při vývoji a analýze nových struktur ve výše zmíněných oblastech a při zkoumání fyzikálně-chemických procesů při interakci energetických iontů s pevnými látkami.

Habilitační práce a přiložené publikace mají dokumentovat můj podíl na budování laboratoře Tandetronu a na zkoumané problematice. Pod mým vedením byly instalovány a zprovozněny experimentální analytické metody RBS-kanálování a TOF-ERDA v laboratoři Tandetronu ÚJF AV ČR, byla rozpracována metodika strukturální analýzy monokrystalických materiálů z energetických spekter měřených metodou RBS-kanálování. Výzkum nanomateriálů připravených iontovou implantací v krystalech a sklech byl mnou rozpracován na našem pracovišti také v rámci zahraniční spolupráce s Helmholtz Zentrum, Dresden-Rossendorf a evropské aktivity Integrating Activity SPIRIT EC kontrakt 020. Od roku 2008 realizujeme v tomto výzkumu společné experimenty s výše uvedeným pracovištěm a výsledky této spolupráce jsou pravidelně publikovány.

Významný je rovněž můj podíl na rozšiřování navazování spolupráce s výzkumnými pracovišti v ČR, zejména s pracovišti na vysokých školách (MFF UK, VŠCHT, UJEP a další).

Modifikace a degradace polymerních materiálů je naopak na našem pracovišti dlouhodobě rozpracována a bylo publikována řada publikací a monografií na toto téma, na nichž se podíleli vědečtí kolegové ze skupiny jaderných analytických metod. V této oblasti jsem navrhla a realizovala řadu experimentů, které zajišťují pokračování v této tradiční problematice ve spolupráci s Technical-Physical Institut v Kazani. V posledních několika letech považuji za svůj hlavní přínos jak vědecké výsledky, které jsem společně se svými magisterskými a doktorandskými studenty dosáhla a publikovala v našich společných publikacích, tak i samo vedení studentů. Podílela jsem se na vytvoření experimentálního a personálního zázemí laboratoře Tandetronu tak, abychom se vyrovnali svým vybavením, erudicí a výchovou mladých vědeckých pracovníků špičkovým evropským pracovištím ve vývoji a využití jaderných analytických metod iontových svazků v materiálovém výzkumu.

7 Soubor publikací

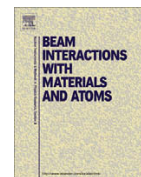
- [23h] Malinský, P., Macková, A., Bočan, J., Švecová, B., Nekvindová, P., Au implantation into various types of silicate glasses, *NUCLEAR INSTRUMENTS AND METHODS IN PHYSICS RESEARCH SECTION B*, Volume 267 (2009) 1575-1578 [59]
- [24h] Svecova, B., Nekvindova, P., Mackova, A., Malinsky, P., Kolitsch, A., Machovic, V., Stara, S., Mika, M., Spirkova, J., Study of Cu^+ , Ag^+ and Au^+ ion implantation into silicate glasses, *JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS*, Volume 356 (2010) 2468-2472. [63]
- [36h] Macková, A., Salavcová L., Špírková J., Groetzschel, R., Eichhorn, F., RBS-channeling, ERDA and XRD study of lithium tantalate modified by annealed proton exchange (APE), *NUCLEAR INSTRUMENTS AND METHODS B*, Volume 249 (2006) 339-342 [68]
- [37h] Salavcova, L., Spirkova, J., Ondracek, F., Mackova, A., Vacik, J., Kreissig, U., Eichhorn, F., Groetzschel, R., Study of anomalous behaviour of LiTaO_3 during the annealed proton exchange process of optical waveguide's formation - comparison with LiNbO_3 , *OPTICAL MATERIALS*, Volume 29 (2007) 913-918 [72]
- [38h] Mackova, A., Malinsky, P., Nekvindova, P., Svecova, B., Groetzschel, R., Study of Er^+ ion-implanted lithium niobate structure after an annealing procedure by RBS and RBS/channelling, *NUCLEAR INSTRUMENTS AND METHODS B*, Volume 268 (2010) 2042-2045 [78]
- [39h] Nekvindova, P., Svecova, B., Cajzl, J., Mackova, A., Malinsky, P., Oswald, J., Kolitsch, A., Spirkova, J., Erbium ion implantation into different crystallographic cuts of lithium niobate, *OPTICAL MATERIALS*, Volume 34 (2012) 652-659 [82]
- [52h] Malinsky, P., Mackova, A., Hnatowicz, V., Khaibullin, R. I., Valeev, V. F., Slepicka, P., Svorcik, V., Slouf, M., Perina, V., Properties of polyimide, polyetheretherketone and polyethyleneterephthalate implanted by Ni ions to high fluences, *NUCLEAR INSTRUMENTS AND METHODS B*, Volume 272 (2012) 396-399 [90]

- [54h] Mackova, A., Bočan, J., Khaibullin, R. I., Valeev, V. F., Slepicka, P., Sajdl, P., Svorcik, V., Characterisation of Ni⁺ implanted PEEK, PET and PI, *NUCLEAR INSTRUMENTS AND METHODS B*, Volume 267 (2009) 1549-1552 [94]
- [56h] Hnatowicz, V., Havranek, V., Bocan, J., Mackova, A., Vacik, J., Svorcik, V., Modification of poly(ether ether ketone) by ion irradiation, *NUCLEAR INSTRUMENTS AND METHODS B*, Volume 266 (2008) 283-287 [98]
- [57h] Mackova, A., Havranek, V., Svorcik, V., Djourellov, A., Suzuki, T., Degradation of PET, PEEK and PI induced by irradiation with 150 keV Ar⁺ and 1.76 MeV He⁺ ions, *NUCLEAR INSTRUMENTS AND METHODS B*, Volume 240 (2005) 245-249 [103]
- [59h] Mikšová, R., Mackova, A., Hnatowicz, V., The Energy Loss of Li and C Ions with MeV Energies in the Polycarbonate and Polypropylene, *AIP CONFERENCE PROCEEDINGS SERIES*, Volume 1412 (2011) 113-120 [108]



Contents lists available at ScienceDirect

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B

journal homepage: www.elsevier.com/locate/nimb

Au implantation into various types of silicate glasses

P. Malinský^{a,b}, A. Macková^{a,b,*}, J. Bočan^a, B. Švecová^c, P. Nekvindová^c^a Nuclear Physics Institute, Academy of Sciences of the Czech Republic, 250 68 Rez, Czech Republic^b Department of Physics, Faculty of Science, J. E. Purkinje University, Ceske mladeze 8, 400 96 Usti nad Labem, Czech Republic^c Department of Inorganic Chemistry, Institute of Chemical Technology, Technicka 5, 166 28 Prague, Czech Republic

ARTICLE INFO

Article history:

Available online 20 February 2009

PACS:

42.70.Ce

78.67.Bf

62.23.Pq

Keywords:

Au⁺ ion implantation

Glasses

Depth profiling

RBS

UV–vis optical absorption

ABSTRACT

The implantation of gold ions into three types of silicate glass was studied. The energies of the implanted Au⁺ ions were 1701 keV, and the fluences of the ions were 1×10^{14} , 1×10^{15} , 3×10^{15} and 1×10^{16} cm⁻². The as-implanted samples were annealed in air at two temperatures (400 and 600 °C). The Au concentration depth profiles were investigated using Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) and compared to simulated profiles from the SRIM. The structural changes were studied by UV–vis absorption spectroscopy. The obtained mono-mode waveguides were characterised using Dark Mode Spectroscopy at 671 nm to yield information on the refractive index changes. The results showed interesting differences depending on the type of glass and the post-implantation treatment. The obtained data were evaluated on the basis of the structure of the glass matrix, and the relations between the structural changes, waveguide properties and absorption, which are important for photonics applications, were formulated.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Metal nanocluster composite glasses (MNCs) are interesting for their potential application in non-linear optics due to the third-order optical non-linear responses of their metal nanoclusters [1]. Glasses containing metal colloids can be prepared using several techniques, such as melt doping, ion exchange or ion implantation [2]. As compared to the other techniques, ion implantation allows the synthesis of high-density metal nanoclusters in the glasses with well-defined dopant depth profiles [3]. Post-implantation annealing can control the size as well as non-linear properties of the nanoclusters [4,5]. In this paper, we have focused on the high-energy ion implantation of Au⁺ ions into three types of silicate glasses conducted under various conditions. Silicate glasses were selected as they are important materials for various nanotechnology applications because of their low cost, easy manufacture, high chemical stability, transparency and flexibility in chemical composition [6]. The glasses used differed in their chemical compositions especially in terms of the concentration of the monovalent modifier (Na) and the network elements (Si and B). The glass containing gold nanoclusters exhibited enhanced third-order susceptibility $\chi^{(3)}$ at 532 nm [4], which, as a measure of optical non-linearity, can be considered as a figure of merit for its po-

tential utilisation in photonics devices. Moreover, ions of gold have a low enough diffusivity (when compared to e.g. silver ions [7], which are too fast) to allow the study of the processes that occur during annealing. The main aim of this project was to study and subsequently formulate the relations between the chemical composition of the glass substrate and the formation of the Au nanoparticles.

2. Experiment

We have used three types of optical glasses with varying chemical compositions, namely specially designed Glasses A and B (made at the Glass Institute Hradec Kralove Ltd., Czech Republic) and a commercially available Glass C (BK7). The glasses varied especially in their concentrations of monovalent and divalent modifiers (Na₂O, K₂O, CaO, MgO) as well as their network formers (SiO₂, B₂O₃). The compositions of the glasses determined by X-ray Fluorescence (XRF) are provided in Table 1.

Au⁺ ions were implanted into the silicate glasses on a new Tandetron 4130 MC accelerator at the Nuclear Physics Institute in Prague, Czech Republic. The energy of the implanted Au⁺ ions was 1701 keV. The fluences of the Au⁺ ions into Glass A were 1×10^{14} , 1×10^{15} , 3×10^{15} and 1×10^{16} cm⁻², whereas the fluences used in the cases of Glasses B and C were 1×10^{14} , 1×10^{15} and 1×10^{16} cm⁻². The as-implanted glasses A were annealed at temperatures of 400 °C for 5 and 25 h or 600 °C for 5 h. The depth distribution and diffusion profiles of the implanted Au were

* Corresponding author. Address: Nuclear Physics Institute, Academy of Sciences of the Czech Republic, 250 68 Rez, Czech Republic. Tel.: +420 266172102.

E-mail address: mackova@ujf.cas.cz (A. Macková).

Table 1

The compositions of the silicate substrates (in wt.%).

Substrate	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	B ₂ O ₃	BaO
Glass A	63.2	24.4	1.1	5.6	5.3	0.5	–	–
Glass B	88.0	8.7	3.3	–	–	–	–	–
Glass C	68.3	8.8	–	0.1	–	8.1	12.1	2.5

investigated using Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) with 2.0 MeV He⁺ ions. The incoming angle was 0° while the scattering angle was 170°. The measurements were evaluated with the Gisa 3.99 [8] and compared with a simulation in the SRIM 2003 [9]. The UV-vis absorption spectra were collected using a CARY 50 dual-beam spectrometer in transmission modes ranging from 300 to 1000 nm. The implanted samples were also studied by Dark Mode Spectroscopy (DMS) at 671 nm for possible waveguiding properties. The method is based on coupling the light into the surface of the substrate through a prism. This results in the phenomenon of the so-called ‘dark modes’, which are in fact a consequence of the interference effect produced by the reflectivity of light at a single point on the coupling-prism interface. The waveguiding properties of the sample are then evaluated employing the well-known IWKB procedure. The accuracy of the method (refractive index value) is currently mentioned as 2×10^{-4} [10].

3. Results and discussion

3.1. Implantation versus simulation

The typical depth profiles of the implanted Au ions in Glasses A and B as determined from the RBS spectra are shown in Fig. 1(a) and 1(b), respectively. Glass C contains a larger amount of Ba and hence RBS is not capable of determining the depth profile or the integral amount of Au with reasonable precision for this glass. The depth profiles of the glasses implanted at a fluence of $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ are not presented because of the extremely low concentration, making a comparison of the values over two orders of magnitude in one figure unconstructive. The profiles calculated with the SRIM 2003 code for the implanted glasses ($1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, 1701 keV) are shown in Fig. 1(a) and 1(b) for comparison.

Fig. 1(a) and 1(b) indicate that the SRIM simulation results are in good agreement with the varying density of the glass. The projected range R_p and range straggling ΔR_p calculated using the SRIM 2003 are $R_p = 378.9 \text{ nm}$ and $\Delta R_p = 68.0 \text{ nm}$ for Glass A and

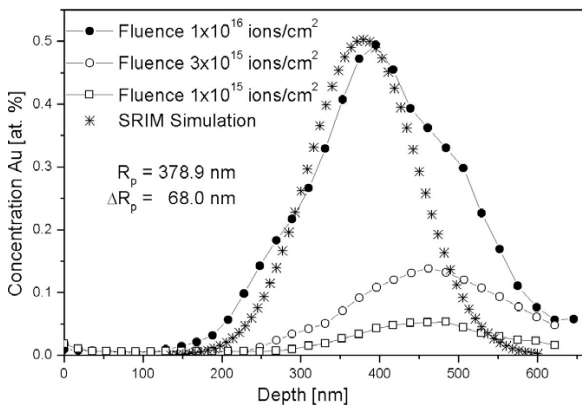


Fig. 1a. The depth profiles of the implanted Au in Glass A for the different fluences compared to the SRIM simulation.

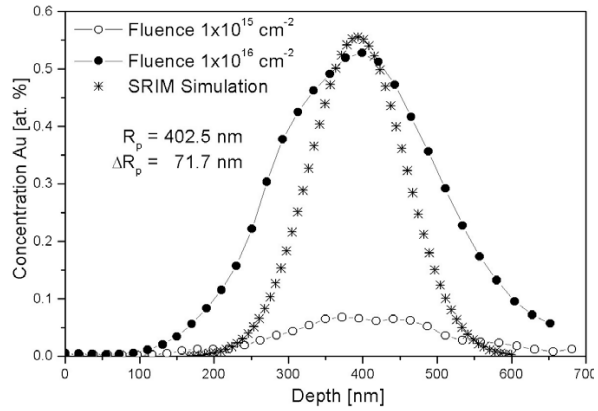


Fig. 1b. The depth profiles of the implanted Au in Glass B for the different fluences compared to the SRIM simulation.

$R_p = 402.5 \text{ nm}$ and $\Delta R_p = 71.7 \text{ nm}$ for Glass B, with Glasses A and B differing in their composition and density. In Fig. 1(a) and 1(b), we observed two evident disagreements between the simulation and measured data. First, the measured depth profiles are broader than the simulated ones, which may be caused by higher straggling of the implanted ions. Second, the maximal concentration is shifted towards the surface as compared to the simulated values mainly for Glass A and at higher fluences. This disagreement is not surprising since the SRIM code does not take into account the structural changes of a glass matrix caused by ion irradiation. Consequently, Glass B, which is similar to silica glass (in terms of the network’s cross-linking), yielded better agreement of the simulation with the experimental data, unlike Glass A, which, being more basic (as compared to the rather covalent Glass B), provided much worse agreement. This may indicate that the structure of the treated thin layers had become more covalent (i.e. cross-linked to a higher extent) as a consequence of the depletion of oxygen from the glass surface. A different degree of cross-linking of the glass network was reported e.g. in [11].

3.2. Post-implantation annealing

The annealing conditions, especially temperature, play the main role in creating gold nanoparticles in glass. Therefore, Glass A was annealed at temperatures below or near the glass transition temperature $T_g = 615 \text{ °C}$ (as determined by Differential Thermal Analysis). The gold concentration profile changes caused by the different methods of annealing of Glass A are shown in Fig. 2(a) and 2(b). The Au depth profiles presented in Fig. 2(a) describe the Au distribution for the various annealing conditions for the samples implanted at $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. A change of Au depth profile was observed after the long-time annealing at 400 °C, namely for 25 h, when the Au was redistributed and formed an Au layer without a significant concentration maximum.

The Au depth profiles in Glass A implanted at $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ are presented in Fig. 2(b). The concentration profiles of the non-annealed samples and samples annealed at 400 °C and 600 °C for 5 h were similar. The depth profile of the sample annealed at 400 °C for 25 h was narrower with a higher concentration maximum than the other samples. A substantial change of the Au depth profile occurred after the long-time annealing and could have been caused by the Ostwald ripening mechanism [12].

The RBS measurement of the Au integral amount is summarised in Table 2. The Au integral amount stayed the same for the as-implanted Glass A after a short-time annealing of 4 h at 400 °C.

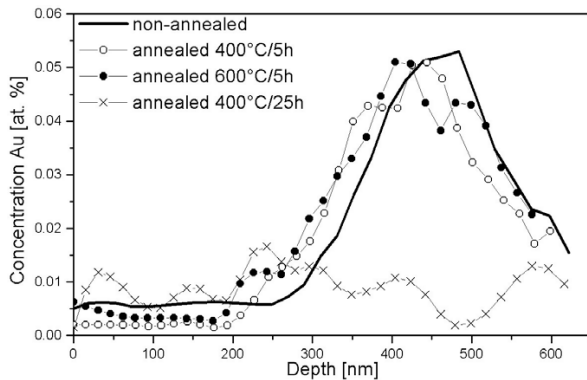


Fig. 2a. The Au depth distribution in as-implanted and as-annealed samples. A comparison is made for a fluence of $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ in Glass A.

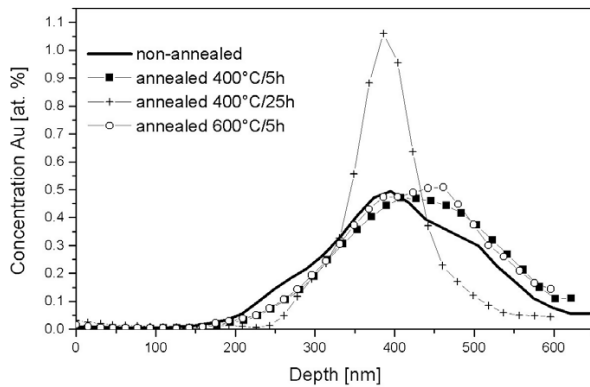


Fig. 2b. The Au depth distribution in as-implanted and as-annealed samples. A comparison is made for the fluence of $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ in Glass A.

Increasing temperature and time caused a broadening of the depth profiles and a decrease of the Au maximum concentration in the samples implanted at the lowest fluence ($1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$). The decrease was so significant that the depth profiles could not be measured by RBS. Glass A implanted at a medium fluence ($1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) exhibited a similar behaviour after annealing for 25 h, where the integral amount was decreased to 64% of the original value, see Table 2. The integral amount for the samples with the Au implanted at a fluence of $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ is the same for all the samples with or without annealing.

We can hence conclude that the glass samples implanted at low and medium ion fluences show similar behaviour after the long-time annealing. The Au is redistributed in the glass substrate and

Table 2
The Au integral amount comparison before and after the annealing procedure for Glass A.

The As-implanted Au Glass A Au integral amount [cm^{-2}]	1.5×10^{14}	0.94×10^{15}	0.83×10^{16}
Au Glass A annealed at 400° for 5 h Integral amount [cm^{-2}]	1.5×10^{14}	0.91×10^{15}	0.85×10^{16}
Au Glass A annealed at 600° for 5 h Integral amount [cm^{-2}]	–	0.99×10^{15}	0.90×10^{16}
Au Glass A annealed 400° for 25 h Integral amount [cm^{-2}]	–	0.64×10^{15}	0.87×10^{16}

– RBS was not able to measure the depth profile.

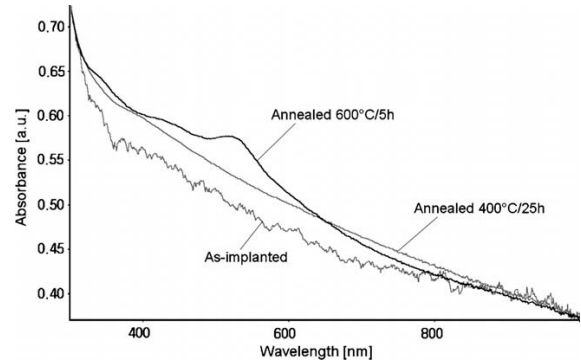


Fig. 3. The UV-vis absorption spectra of the three samples: (a) as-implanted, (b) as-annealed at 600 °C for 5 h and (c) as-annealed at 400 °C for 25 h in Glass A.

Table 3
The waveguiding properties measured with DMS at 671 nm. The refractive index values are given for TE polarisation.

Glass	Au ⁺ fluence (cm^{-2})	$n_{\text{substrate}}$	Number of guided modes	n	Δn
A	1×10^{14}	1.504	–	–	–
	1×10^{15}	–	–	–	–
	3×10^{15}	–	1	1.505	0.001
	1×10^{16}	–	1	1.505	0.001
C	1×10^{14} – 1×10^{16}	1.512	–	–	–
	1×10^{14} , 1×10^{15}	1.475	–	–	–
B	1×10^{14} , 1×10^{15}	–	–	–	–
	1×10^{16}	–	1	1.477	0.002

creates a constant concentration profile with no significant maximum. Completely different Au depth profile changes were observed in Glass A when implanted at a high ion fluence (see Fig. 2(b) for where the sharp peak concentration occurred).

3.3. Optical properties

The glasses that were implanted at the highest fluence (i.e. $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) and subsequently annealed at the highest temperature (600 °C) changed from colourless to red. The colour red, which appeared in all three glass types and which was confirmed also by the appearance of the pertinent peak (at 532 nm) in the UV-vis absorption spectra (see e.g. the absorption spectrum for Glass A in Fig. 3) indicated the presence of colloid particles of gold. Glasses A and B had that peak with similar intensities and located at exactly 532 nm while Glass C differed in both, with a lower intensity of the ‘red’ peak shifted to a shorter wavelength (550 nm). Obviously, these findings are related to the structure of the glasses used and deserve further analysis.

The waveguiding properties as measured by DMS are shown in Table 3. The waveguiding effect was found only in Glasses A and B after applying higher fluences (3×10^{15} and $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$). The refractive index increments Δn in the waveguides ranged from 0.001 to 0.002, which is sufficient for the creation of single-mode waveguides.

4. Conclusion

Three silicate glasses were implanted with 1701 keV Au⁺ ions using fluences ranging from 1×10^{14} to $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. A small disagreement between the predicted Au depth profiles calculated by the SRIM and the measured Au depth profiles was observed in correlation with the varying structures of the glasses. A dramatic change of the Au concentration depth profiles was observed after

long-time annealing (25 h) at 400 °C. The presence of gold colloid particles was identified in the glass implanted at $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ and annealed at the highest temperature (600 °C), as proved by UV–vis spectroscopy. The results showed a certain similarity between Glasses A and B, both being silicate glasses. Glass C (BK7), on the other hand, revealed stronger resistance to the ion implantation as well as its consequences. A likely reason is that Glass C is a boron-silicate glass. Boron, with a much smaller size when compared to silicon, makes the structure of the glass network less open and denser than the mostly silicate network, which results in lower penetrability of the glass for the incoming particles (ions). Our experiments lead us to believe that rather than the concentration of monovalent (more mobile) modifiers in the glass (in our case sodium ions), it is the network-forming elements that are decisive for the behaviour of the glass in the ion implantation process applied here.

Acknowledgements

MEYS Grant Nos. 6046137302, LC06041, Grant Agency of the Czech Academy of Sciences KJB 100480601, and Czech

Science Foundation Grant No. 106/05/0706 have supported the research.

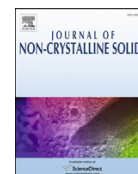
References

- [1] C. Sinha, S. Bhattacharyya, *Current Topics Atomic, Molecular and Optical Physics*, World Scientific Publishing Co., Singapore, 2006, p. 237.
- [2] F. Gonella, Metal nanoclusters composite silicate glasses, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 14 (2007) 134.
- [3] P. Mazzoldi, G. Mattei, *Phys. Stat. Sol. (a)* 3 (2007) 621.
- [4] K. Fukumi, A. Chayahara, K. Kadono, T. Sakaguchi, Y. Horino, *J. Appl. Phys.* 75–76 (1994) 3075.
- [5] G. De Marchi, G. Mattei, P. Mazzoldi, C. Sada, A. Miotello, *J. Appl. Phys.* 92–98 (2002) 4249.
- [6] H. Bach, N. Neuroth, *Properties of Optical Glasses*, Springer, Berlin, 1995.
- [7] F. Gonella, E. Cattaruzza, A. Quaranta, S. Ali, N. Argiolas, C. Sada, *Solid State Ionics* 177 (2006) 3151.
- [8] J. Saarihahti, E. Rauhala, *Nucl. Instr. and Meth. B* 64 (1992) 734.
- [9] J.F. Ziegler, Stopping and Range of Ions in Matter: SRIM – 2003, <<http://www.srim.org>>.
- [10] P.D. Townsend, P.J. Chandler, L. Zhang, *Optical Effects of Ion Implantation*, Cambridge University Press, 1994.
- [11] P. Colomban, *J. Non-Crystalline Solids* 323 (2003) 180.
- [12] T. Stelzner, G. Angra, F. Falk, E. Wendler, W. Wesch, R. Schulz, S. Christiansen, *Nucl. Instr. and Meth. B* 257 (2007) 172.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Non-Crystalline Solids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jnoncrysolStudy of Cu⁺, Ag⁺ and Au⁺ ion implantation into silicate glassesB. Svecova^{a,*}, P. Nekvindova^a, A. Mackova^{b,c}, P. Malinsky^{b,c}, A. Kolitsch^d, V. Machovic^e, S. Stara^a, M. Mika^f, J. Spirkova^a^a Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Institute of Chemical Technology, Technicka 5, 166 28 Prague, Czech Republic^b Nuclear Physics Institute, Academy of Sciences of the Czech Republic, v.v.i., 250 68 Rez, Czech Republic^c Department of Physics, Faculty of Science, J. E. Purkinje University, Ceske mladeze 8, 400 96 Usti nad Labem, Czech Republic^d Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, Forschungszentrum Rossendorf, 01314 Dresden, Germany^e Laboratory of Molecular Spectroscopy, Institute of Chemical Technology, Technicka 5, 166 28 Prague, Czech Republic^f Department of Glass and Ceramics, Faculty of Chemical Technology, Institute of Chemical Technology, Technicka 5, 166 28 Prague, Czech Republic

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 October 2009

Received in revised form 9 February 2010

Available online 28 June 2010

Keywords:

Ion implantation;

Silicate glasses;

Metal nanoparticles;

Rutherford backscattering

ABSTRACT

A study of the ion implantation of Cu⁺, Ag⁺ or Au⁺ ions into different types of silicate glasses is reported. The energy of the implanted ions was 330 keV and the implantation fluence was kept at $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. The samples were characterised by various analytical methods: Rutherford backscattering spectrometry for the concentration depth profiles of the implanted atoms, Raman spectroscopy for the structure of the samples and also by UV–VIS absorption spectroscopy. The obtained data were evaluated on the bases of the structure of the glass matrix and the relations between the structural changes and optical properties, important for photonics applications, were formulated.

The main focus was the impact of various types and concentrations of glass network modifiers (e.g. Li, Na, K, Mg, Ca or Zn) as well as glass network formers (Si, and B) on the projected range of the implanted ions. Interesting results were also provided by a study of the annealing of the as-implanted samples in various types of glass substrates. The study showed that each of the implanted ions migrated in the substrates with different glass structures via unique mechanisms.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The metal nanocluster composite glasses (MNCGs), which are synthesised by ion implantation, have been shown to be promising non-linear photonic materials (see [1,2] and the references therein). Metal nanoclusters (nanoparticles) embedded in glasses enhance the third-order optical response at a wavelength around the characteristic surface plasmon resonance (SPR) of the metal cluster. The enhanced magnitude of the optical non-linearities of such MNCGs and the amazingly short temporal responses (in a time domain below picoseconds) of these non-linearities have unambiguously opened a new dimension in the area of photonics, bringing the scientific community closer to success in the realisation of all-optical switching devices [3,4].

Such glasses containing dispersed nanoparticles can be prepared by a variety of physical and chemical methods [5–7], especially ion implantation, ion exchange, sol–gel technique, etc. The advantage of the ion implantation method is the formation of high-density nanoparticles in solids in a well-defined space of an optical device because of the high controllability of the depth distribution of the implanted elements together with the ability to exceed the low solubility limitation [8]. The

size, shape, lattice structure, distribution and composition of the embedded metal nanoclusters are influenced by the preparation procedure (i.e. beam energy, choice of the implanted ion and its fluence) and, last but not least, the composition of the used material. Subsequent treatment further promotes the nanoparticle precipitation and in the case of thermal annealing reduces irradiation-induced damage in the material.

In the past few years, several research groups have studied the synthesis of nanometre-sized particles of noble metals embedded especially in silica glass, occasionally in soda–lime silicate glasses [9–11]. Besides noble metal implantation (Cu, Ag, and Au), sequential ion implantation of two metal species (see [5,12,13]) or co-implantation of noble metal, an oxidising or reducing ion (atom) [14–16] has been done to form alloy metal nanoclusters and thus influence the resulting non-linear properties. Several works on metal–ion-implanted colloid generation in bulk glass have shown that optical properties depend also on the annealing atmosphere (e.g. [5,17,18]). Nowadays, it seems obvious that very good non-linear properties (considered as the χ^3 coefficient measured by the Z-scan method) are revealed by the material having homogeneously distributed small-sized nanoparticles (approx. 5 to 20 nm, see [3,4,19,20]).

In this paper, we report on the Cu⁺, Ag⁺ and Au⁺ room-temperature ion implantation into different types of glasses. All the ions belong to the 11th group of elements with the general valence shell electron configuration $d^{10} s^1$, so that similar properties of the

* Corresponding author.

E-mail address: blanka.svecova@vscht.cz (B. Svecova).

ions with the same valence can be expected (of course with respect to their various atomic weight). All the implanted materials are silicate-based glasses that form a basis with gradually changing properties (as concentration or type of the modifiers, optical basicity or the various extents of network cross-linking, etc.). The penetration of ions during ion implantation through different glass matrices was studied by Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) and compared to the SRIM simulation. The migration of implanted ions during subsequent annealing was also investigated. The results were evaluated in terms of finding and understanding the relations between the properties of the implanted material and the incoming particle, which may be of the crucial importance in designing e.g. nanoparticle-based components for special applications.

2. Experimental procedures

In this study, we used glass substrates with different chemical compositions, namely several specially-designed glass types GIL and Glass B (made at the Glass Institute Hradec Kralove Ltd., Czech Republic) as well as glass type GZ (specially designed at the Institute of Glass and Ceramics, Institute of Chemical Technology Prague, Czech Republic) and the commercially available BK7 and silica glass. The glasses varied especially in their concentrations of monovalent (Li_2O , Na_2O , and K_2O) or divalent (CaO , MgO , and ZnO) modifiers as well as their network formers (SiO_2 , and B_2O_3). The compositions of the glasses determined by X-ray fluorescence (XRF) or electron microprobe analysis (EMA) as well as the density of the glass substrates are provided in Table 1. The volume occupied by one mole of a glass containing N components was characterised by the glass molar volume V_m and calculated from formula [21]

$$V_m = \frac{M_m}{\rho}, \quad (1)$$

where M_m is glass molar mass (g mol^{-1}) and ρ is the glass density (g cm^{-3}). Glass molar mass was calculated from Eq. (2):

$$M_m = \sum_{i=1}^N M_{mi}x_i, \quad (2)$$

where M_{mi} are the molar masses of oxides (g mol^{-1}) and the x_i are the molar parts of oxides. The values of V_m for used glasses are given in Table 1.

The thoroughly pre-cleaned glass substrates were implanted with Cu^+ , Ag^+ or Au^+ ions at an energy of 330 keV while the ion fluence was kept at $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. The implantations were performed by the 500 kV implanter in the Ion Beam Centre, Forschungszentrum Dresden-Rossendorf, Germany. The as-implanted glasses were annealed in air at temperatures of 600 °C for 1 or 5 h.

Table 1

The composition of the glass samples used (in mol%).

Glass	Density [g cm^{-3}]	V_m [$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$]	SiO_2	B_2O_3	Li_2O	Na_2O	K_2O	Other components
BK7	2.50	25.70	73	11	–	9	6	As_2O_3 , BaO
GIL11	2.37	24.65	67	–	20	3	–	Al_2O_3
GIL13K	2.48	26.67	62	29	–	–	9	Al_2O_3
GIL49	2.49	23.81	73	–	–	14	–	Al_2O_3 , CaO, MgO
GIL56	2.41	25.48	79	–	–	18	1	Al_2O_3
Glass B	2.32	26.27	94	–	–	5	–	Al_2O_3
GZ4	2.63	24.04	73	–	–	14	–	Al_2O_3 , ZnO
GZ5	2.44	23.78	73	–	–	14	–	Al_2O_3 , MgO
GZ6	2.50	24.05	73	–	–	14	–	Al_2O_3 , CaO
Silica glass	2.20	27.26	100	–	–	–	–	–

The depth distribution profiles of the implanted atoms were measured using Rutherford backscattering spectrometry (RBS) with 2.0 MeV He^+ ions. The incoming angle was 0° while the scattering angle was 170°. The measurements were evaluated with the Gisa 3.99 [22] and compared with simulated profiles of the implants in the SRIM 2008 [23]. The accuracy of the method is mentioned to be 5 nm. The Raman spectra were collected at 200 nm under the glass surface using a LabRam system Jobin Yvon model Labram HR equipped with the 532 nm line laser, the power on the head of the laser was 50 mW. The objective $\times 50$ was used to focus the laser beam on the sample. The scattered light was analysed by spectrograph with a holographic grating of 600 g/mm, a slit width of 100 μm and a confocal hole of 400 μm . The adjustment of the system was regularly checked using a silicon sample. The acquisition time was 20 s and twenty accumulations were co-added to obtain a spectrum. The UV–VIS absorption spectra were collected using a CARY 50 dual-beam spectrometer in transmission modes ranging from 300 to 800 nm.

3. Results and discussion

3.1. The ion implantation – results

The glasses shown in Table 1 were implanted with Cu^+ , Ag^+ or Au^+ ions with the same experimental conditions: a beam energy of 330 keV, a fluence of $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. The concentration depth profiles of the implanted ions were measured using RBS and simulated by the SRIM 2008. The statistical distribution of the implanted ions can be described by a Gaussian function centred at the projected range R_p with a half-width ΔR_p straggling. The summarisation of the simulated SRIM 2008 parameters R_p and ΔR_p for all the implanted glasses and ions is presented in Table 2 and compared to the R_p and ΔR_p values calculated from the real implant depth profiles (determined by RBS) extrapolated by the Gaussian function.

It was confirmed that the lighter (and smaller) the implanted ions, the deeper the projected range (see Table 2). This trend is similar for the R_p values obtained by the SRIM simulation as well as by the RBS measurement. It is obvious that the lighter the implanted ion is, the more sensitively the SRIM simulation reacts to the varying density of the materials used, i.e. the differences in the simulated R_p value between the samples implanted with the lighter ion Cu^+ are greater with even a small change of the density of the substrate than the differences between the R_p values of the SRIM simulation for the Ag^+ or Au^+ ions.

We supposed that the same trend would also be found in the actual experiment. However, the R_p values obtained from the RBS measurement did not follow the trend observed with the SRIM simulation

Table 2

Comparisons of the R_p and ΔR_p parameters from the SRIM calculation and RBS depth profiles extrapolated by the Gaussian function [$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$].

Substrate	Cu^+			Ag^+		Au^+	
	SRIM $R_p/\Delta R_p$ [nm]	RBS $R_p/\Delta R_p$ [nm]	RBS peak ^a [nm]	SRIM $R_p/\Delta R_p$ [nm]	RBS $R_p/\Delta R_p$ [nm]	SRIM $R_p/\Delta R_p$ [nm]	RBS $R_p/\Delta R_p$ [nm]
BK7	245/73	–	–	147/40	161/60	96/19	106/47
GIL11	250/72	252/82	226	143/36	182/63	100/19	111/32
GIL13K	246/67	221/65	198	139/36	122/64	97/19	97/31
GIL49	237/70	242/85	254	139/37	143/55	96/19	101/35
GIL56	246/75	255/83	245	143/37	159/56	99/19	101/32
Glass B	251/70	250/92	234	147/38	117/100	102/21	102/39
GZ4	239/72	^b	^b	137/38	125/78	94/20	103/36
GZ5	245/72	244/91	226	140/36	116/55	97/19	102/32
GZ6	243/73	221/91	223	140/37	146/61	96/20	91/32
Silica glass	270/78	244/90	207	147/38	135/59	107/21	116/39

– RBS was not able to measure the depth profile because of the barium shielding.

^a The position of the maximum concentration.

^b The Cu concentration depth profile could not be evaluated because of the very low Cu concentration.

(mentioned above). The measured RBS profiles correspond well to the Gaussian function only for heavy ion, i.e. Au^+ , while the Gaussian function practically does not describe the RBS profiles of Cu (compare the R_p values obtained by extrapolation of measured concentration profiles and the position of concentration maximum). In Table 2 we can also see that the R_p values for Cu differed from SRIM simulation mostly. Generally, it is possible to say that for lighter elements the SRIM simulation does not correspond well. Evidently, there is another factor that has a substantial impact on the migration of the incoming ion through the matrix of the glass and, regarding the results obtained, it will be the structure of the glass rather than its density. To explain those differences occurring with glasses of similar density, we need to make considerations based on the glass structure and binding interactions. Therefore, the influence of the glass structure on the behaviour of the implanted ion will be discussed below.

It is very interesting to note (see Table 2) that differences between measured concentration profiles of Ag^+ ions are the most pronounced, i.e. type of glass and its structure affect the Ag range of all the implanted ions mostly.

Contrary, the R_p values obtained from the RBS measurement of glasses implanted with Au^+ ions are in a good agreement with the simulated values. The ion range of Au^+ ions is affected rather by the density on the glass than by glass structure.

3.2. The ion implantation – discussion

The ion penetration through the glass during ion implantation is dependent on properties of the ion (beam energy and ion mass) and properties of the substrate used (composition and density). The well-known influence of density of the glass on the ion penetration was in our experiment provable only at glasses implanted with heavier Au^+ ions. This trend is not perspicuous in the glasses implanted with lighter ions (Cu, and Ag), in some glasses is even reverse (i.e. Cu^+ and Ag^+ ions do not have the deepest penetration in silica glass). For this reason, we studied the relationships between the ion penetration and the molar volume V_m or we focused directly on the structure of the glass network.

From Tables 1 and 2 it is apparent that ranges of Cu^+ and Ag^+ ions in glasses with high V_m values are obviously the smallest ones which can be explained by the high number of collisions (and i.e. a high stopping power) of the implanted ions with particles of the substrate in glasses with high molar volume V_m .

If we focused directly on the structure of glass network it is possible to divide the used glasses from the point of view of:

- a different amount of monovalent modifiers (Na^+),
- a different type of monovalent modifiers (Li^+ , Na^+ , and K^+),
- a different type of divalent modifiers (Ca^{2+} , Mg^{2+} , and Zn^{2+}) or
- a different type of network formers (SiO_2 , and B_2O_3).

Regarding a) The simplest type of glass from the point of view of its structure is the silica glass built-up only from deformed tetrahedron units [$\text{SiO}_{4/2}$] [24]. The addition of the modifier into the glass network results in a 'breaking' of the Si–O–Si linkage, with a new terminal (non-bridging) oxygen appearing in the glass structure. In the Raman spectra, the addition of modifiers caused a growth of the peak around 1090 cm^{-1} , which corresponds to the stretching mode [25]. Fig. 1 provides a comparison of the Raman spectra of our three types of glass, where the concentration of the monovalent modifier varies. For silica glass, the stretching mode had a very small Raman intensity, but the peak intensity significantly increased in the glass containing 14% Na_2O (GIL49). We suppose that the migration of the implanted ion through the glass matrix will be more difficult in glass having a higher degree of cross-linking (i.e. in glass having lower stretching mode's intensity).

When comparing as-implanted glasses with different concentrations of a monovalent one-type modifier (see Fig. 2), it can be seen that the implanted Ag^+ ions penetrated to the greatest depth in glass containing the highest amount of Na (GIL56, glass with 18% Na_2O), while the smallest ion range was recorded in Glass B with the smallest content of Na (glass with 5% Na_2O) as well as in silica glass (despite their low density). It could be explained by fact that both types of glass (Glass B and silica glass) possess the highest amount of network cross-linking. The behaviour of Cu^+ ions in the glasses with various content of monovalent modifier was similar to the behaviour of Ag^+ ions. The penetration of Au^+ ions reacted to the addition of the monovalent modifier less pronounced. A possible explanation is that gold being the heaviest ion causes greater damage in the glass matrix than lighter ions regardless to the structure of particular type of the glass.

Concerning b) On the other hand, when we compare glasses with different types (though of similar concentrations) of monovalent modifier (Li^+ , Na^+ , and K^+), it is apparent that ion penetration through the material depends on the mass or size (understood here as the ionic radius) of each modifier. We assume that the degree of cross-linking of the glass structure is in this case similar (because of the similar amount of the modifier) and the stopping power of each glass

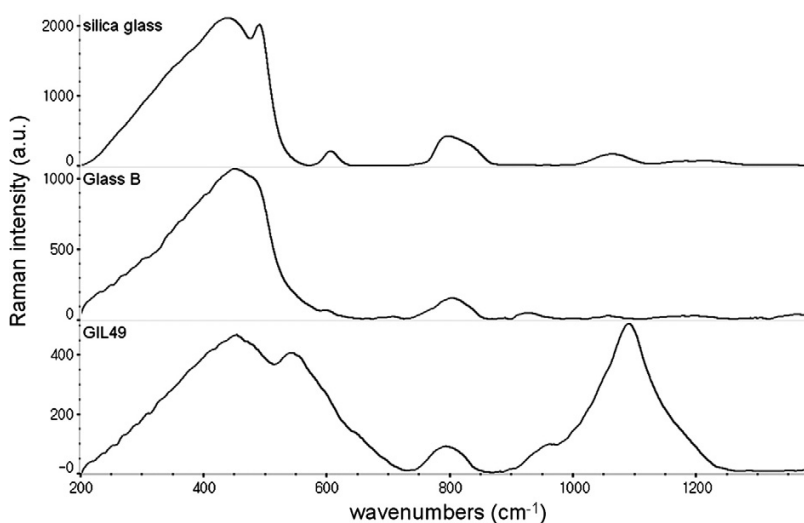


Fig. 1. The Raman spectra of the glasses (not implanted) with a different degree of modification of the glass structure.

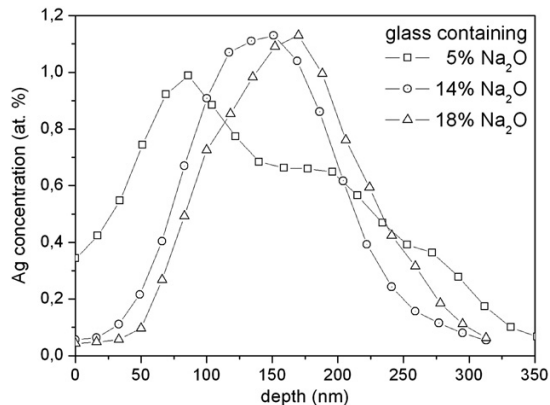


Fig. 2. Ag depth concentration profiles in the glasses with a different concentration of the monovalent modifier (Na), experimental conditions: a beam energy of 330 keV, a fluence of $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

containing a different type of the modifier increases in the sequence: Li-glass \rightarrow Na-glass \rightarrow K-glass, depending on the increasing mass or size of the modifiers, what correspond to the increasing V_m values of glasses used. The glasses containing Li₂O (GIL11) are more permeable than the glasses containing Na₂O (GIL56) and K₂O (GIL13K) (demonstrated for Au⁺ ions in Fig. 3).

Regarding c) In this case, we compare the glasses with different types of divalent modifier (Ca²⁺, Mg²⁺, and Zn²⁺). The divalent modifier plays a similar role in the glass as a monovalent modifier (i.e. its higher concentration generates a higher amount of non-bridging oxygens in the glass structure). Our glasses with different types of divalent modifier varied in their density, and we supposed that the ion range would be the smallest in the Zn-glass (GZ4) (according to the SRIM simulation). Nevertheless, from the results of the Cu⁺ and Au⁺ as-implanted samples, it is evident that the smallest ion range has been surprisingly found in the Ca-glass (GZ6). The possible explanations could be the size of divalent modifiers or the ionic character of the Ca–O bond, which makes the glass network less permeable for incoming ions (see e.g. [26]).

Another interesting feature is the possibility of various oxidation states of the ions embedded in the matrix that could vary from I to III. In our opinion, the resulting valence will follow the so-called stable oxidation states, i.e. Cu (II), Ag(I) and Au(III). If so, it would also

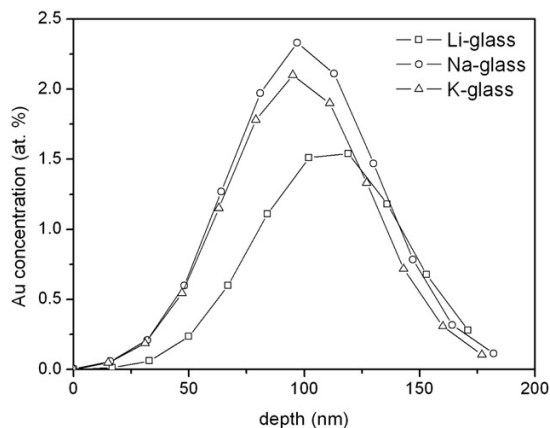


Fig. 3. Au depth concentration profiles in the glasses with a different type of monovalent modifier (Li⁺, Na⁺, and K⁺), experimental conditions: a beam energy of 330 keV, a fluence of $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

change the ionic/covalent character of the bonding interactions between the terminal oxygen atoms and the implanted ions. This may explain the rather unexpected behaviour of the silver ions during ion implantation, which does not correlate well with the periodic table sequence Cu \rightarrow Ag \rightarrow Au. However, discussion on this subject is in this moment beyond the scope of this paper, but it will be closely observed and presented elsewhere.

Concerning d) The used glasses can be compared also in terms of the network formers, i.e. we can compare the glasses whose structural element is SiO₂ and/or B₂O₃. For the given set of glasses, the resulting trend is not clear, however, glasses containing B₂O₃ seem to be more permeable (the projected range of the implanted ions is deeper). We suppose that the explanation of the longer-range ion in glasses containing boron is the small mass or size of boron in comparison with silicon.

3.3. The post-implantation annealing – results

The glasses implanted with Ag⁺ ions were annealed at 600 °C for 5 h in the air. The annealing of the as-implanted glass containing Li₂O (GIL11) led to the formation of a crystalline phase and degradation of the glass. The concentration profile of Ag in the as-annealed glass GIL13K (the glass containing K₂O) was substantially different than the profiles of all other types of used glasses (demonstrated in Fig. 4 for glass GIL49 and GIL13K). The maximum concentration of the Ag⁺ in glass GIL13K (containing K₂O) was slightly shifted towards the glass substrate, but not reduced. The

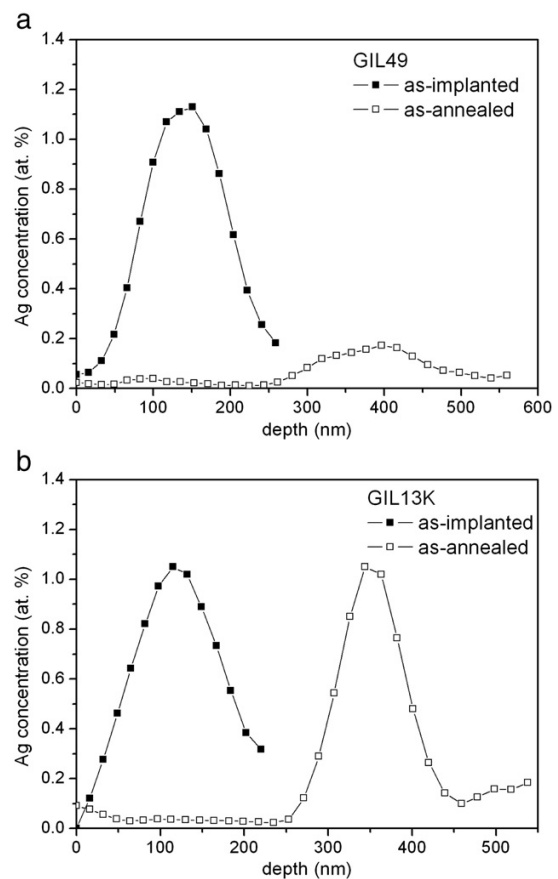


Fig. 4. Ag depth concentration profiles in the two types of glasses before and after annealing, experimental conditions: a beam energy of 330 keV, a fluence of $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, annealing at 600 °C for 5 h in the air.

maximum concentration of the implanted ions significantly decreased after annealing in the samples made in all other types of the glasses, with the most significant reduction (up to 85 %) being observed in the glasses GIL49 implanted with Ag^+ ions and annealed for 5 h.

The migration of Ag^+ ions through the glass was very fast at the annealing conditions applied. Due to the low weight of the Cu^+ ion, we expected also fast penetration of the Cu^+ ions during the subsequent annealing through the glass structure, therefore we annealed the samples implanted with Cu^+ and Au^+ ions at the same temperature (600 °C) but for a shorter time (1 h). We annealed only samples made in two types of glass (i.e. GIL49 and GIL13K), where, according to the results of the Ag implantation, we expected the most significant difference of the ion migration through the glass structure. From the RBS measurements of the samples annealed for 1 h, it was evident that Au^+ ions moved through the glass structure slowly, i.e. the R_p values of glass GIL49 implanted with Au^+ ions changed from 101 to 94 nm, while glass GIL49 implanted with Cu^+ ions the R_p values changed from 242 to 224 nm. The concentration maximum at both annealed samples was shifted towards the surface which has been observed also in [20]. The R_p values of Cu^+ and Au^+ ions in glass GIL13K after short time annealing changed as follows: from 198 to 158 nm for Cu and from 97 to 75 nm for Au respectively.

3.4. The post-implantation annealing – discussion

A different mass or size of individual ions of Cu^+ , Ag^+ , and Au^+ was revealed at differing speeds of ion movement in the structure during the subsequent annealing. The deepest ion ranges observed at the glasses implanted with Ag^+ ions are caused by the annealing length being five times greater. For glasses containing monovalent modifiers, it seems probable that the Ag^+ ions moved through glass during annealing by the ion exchange mechanism. The different behaviour of all the implanted ions in the glass GIL13K caused by annealing could be explained on the basis of the low permeability of the glasses containing K_2O . Bigger and heavier potassium ions hamper the free movement of the incoming ion through the glass matrix, thus causing clustering (nanoclustering) of the implanted ions during the post-implantation annealing. The presence of Au nanoclusters in the glass was confirmed during the measurements of the absorption spectra, where the band at 412 nm was observed in the as-annealed sample in the glass GIL13K (see Fig. 5).

4. Conclusion

Different types of silicate glasses were implanted with Cu^+ , Ag^+ or Au^+ ions using similar experimental conditions. It was found that the

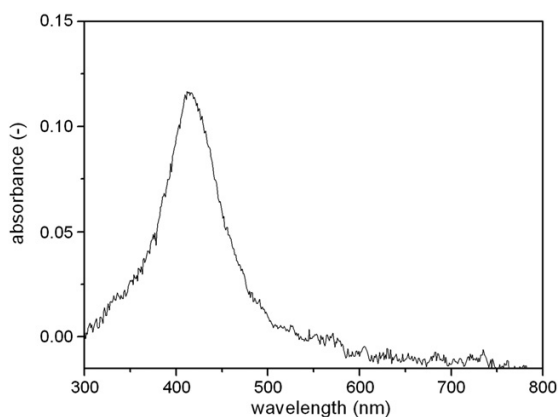


Fig. 5. The absorption spectra of the glass GIL13K implanted with Au^+ ions, experimental conditions: a beam energy of 330 keV, a fluence of $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, annealing at 600 °C for 1 h in the air.

measured concentration profiles did not follow the expected trend (i.e. the higher the density of the glass, the lower the ion penetration as was predicted with the SRIM simulation) and a significant influence of the glass structure was proved. The ion range was affected mostly by molar volume of the glass and the presence of a monovalent modifier (Na^+) in the glass structure. The increasing concentration of glass modifier (Na^+) makes the glass structure less cross-linked and hence more permeable to an incoming ion. When we compare glasses with different types (but similar concentrations) of monovalent modifier, it is apparent that the ion penetration through a material depends on the mass of each modifier.

One well-known fact was confirmed, i.e. that light ions (Cu^+ , and Ag^+) migrate during the post-implantation annealing through the glass structure faster than the heavier Au^+ ions. The ion migration during annealing was mostly hampered in glass containing K_2O , which in the case of Au^+ ions and the annealing conditions applied led to the formation of nanoparticles.

Our findings, which were confirmed also by Raman spectroscopy and absorption spectroscopy, can be useful in tailoring the desired properties of optical devices on the MNCs, i.e. the choice of the bulk glass and the ion implantation conditions used.

Acknowledgements

The research has been supported by the LC06041 research program, Grant No. 6046137302 from the Ministry of Education, Youth and Sports, Grant No. 106/09/0125 from the Czech Science Foundation, and the student grant of the Institute of Chemical Technology in Prague No. 101/08/9001. The implantation experiment was done within the Research Infrastructures Transnational Access (RITA) Contract Number 025646.

References

- [1] C. Sinha, S. Bhattacharyya, Current Topics Atomic, Molecular and Optical Physics, World Scientific Publishing Co., Singapore, 2006, pp. 237–264.
- [2] F. Gonella, P. Mazzoldi, in: H.S. Nalwa (Ed.), Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, Vol. 4, Academic, San Diego, 2000, p. 81.
- [3] Optical Nonlinearity in Photonic Glasses, in: S. Kasap, P. Capper (Eds.), Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, 1st ed, Springer, New York, 2006, pp. 1063–1074.
- [4] P. Chakraborty, J. Mater. Sci. 33 (1998) 2235.
- [5] F. Gonella, Rev. Adv. Mater. Sci. 14 (2007) 134.
- [6] R.A. Ganeev, A.I. Rysanyansky, Appl. Phys. B 84 (2006) 295.
- [7] L. Armelao, R. Bertozzello, E. Cattaruzza, S. Gialanella, S. Gross, G. Mattei, P. Mazzoldi, E. Tondello, J. Mater. Chem. 12 (2002) 2401.
- [8] P.D. Townsend, P.J. Chandler, L. Zhang, Optical Effects of Ion Implantation, Cambridge University Press, 1994.
- [9] M. Dubiel, H. Hofmeister, E. Wendler, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 607.
- [10] M. Dubiel, H. Hofmeister, G.L. Tan, K.-D. Schicke, E. Wendler, Eur. Phys. J. D 24 (2003) 361.
- [11] A.L. Stepanov, D.E. Hole, A.A. Bukharaev, Vacuum 64 (2002) 169.
- [12] B. Joseph, H.P. Lenka, P.K. Kuri, D.P. Mahapatra, R. Kesavamoorthy, Int. J. Nanosci. 6 (2007) 423.
- [13] F. Gonella, E. Cattaruzza, G. Battaglin, F. D'Acapito, C. Sada, P. Mazzoldi, C. Maurizio, G. Mattei, A. Martorana, A. Longo, F. Zontone, J. Non-Cryst. Solids 280 (2001) 241.
- [14] B. Joseph, S. Mohapatra, H.P. Lenka, P.K. Kuri, D.P. Mahapatra, Thin Solid Films 492 (2005) 35.
- [15] D. Ila, R.L. Zimmerman, C.I. Muntele, P. Thevenard, F. Orucevic, C.L. Santamaria, P.S. Guichard, S. Schiestel, C.A. Carosella, G.K. Hubler, D.B. Poker, D.K. Hensley, Nucl. Instrum. Methods B 191 (2002) 416.
- [16] S. Nakao, S.X. Wang, L.M. Wang, M. Ikeyama, Y. Miyagawa, S. Miyagawa, Nucl. Instrum. Methods B 175–177 (2001) 202.
- [17] J.-X. Xu, F. Ren, D.-J. Fu, Ch.-Z. Jiang, Physica A 373 (2006) 341.
- [18] R.H. Magruder III, L. Yang, R.F. Haglund Jr., C.W. White, L. Yang, R. Dorsinville, R.R. Alfano, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 1730.
- [19] D. Ila, E.K. Williams, S. Sarkisov, C.C. Smith, D.B. Poker, D.K. Hensley, Nucl. Instrum. Methods B 141 (1998) 289.
- [20] F. Fukumi, A. Chayahara, K. Kadono, T. Sakaguchi, Y. Horino, J. Appl. Phys. 75 (1994) 3075.
- [21] C.A. Harper (Ed.), Handbook of Ceramics, Glasses, and Diamonds, McGraw-Hill Professional, 2001, 5.24.
- [22] J. Saarihtti, E. Rauhala, Nucl. Instrum. Methods B 64 (1992) 734.
- [23] J.F. Ziegler, Stopping and Range of Ions in Matter: SRIM – 2008, www.srim.org.
- [24] K.J. Rao, Structural Chemistry of Glasses, 1st ed Elsevier, 2002.
- [25] P. Colomban, J. Non-Cryst. Solids 323 (2003) 180.
- [26] B. Švecová, J. Špírková, S. Janáková, M. Míka, Mater. Sci. Eng. B 149 (2008) 177.



RBS-channeling, ERDA and XRD study of lithium tantalate modified by annealed proton exchange (APE)

Anna Macková^{a,*}, L. Salavcová^b, Jarmila Špírková^b, R. Groetzschel^c, F. Eichhorn^c

^a Nuclear Physics Institute, Academy of Sciences of the Czech Republic, 250 68 Řež near Prague, Czech Republic

^b Department of Inorganic Chemistry, Institute of Chemical Technology, Technická 5, 166 28 Prague, Czech Republic

^c Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, Forschungszentrum Rossendorf, 01314 Dresden, Germany

Available online 16 May 2006

Abstract

Lithium tantalate (LT) single crystals are very promising substrates for constructing highly sophisticated photonics devices. The used procedure for fabricating optical waveguides in them was annealed proton exchange (APE). Here we have used Rutherford backscattering spectrometry (RBS) – channeling analysis, X-ray diffraction (XRD) and elastic recoil detection analysis (ERDA) to study changes in the surface of the LT wafers caused by the APE treatment and to determine the concentration depth profiles of hydrogen atoms. The measurements were taken for both virgin (untreated) and APE:LT samples fabricated using various experimental conditions. We have found that the incorporation of hydrogen during the first step, i.e. the PE procedure (proton exchange), leads to modifications of the structure of the LT single crystal, which gradually relaxed towards the structure of the original LT during the post-proton-exchange annealing (A). This study also revealed a substantial dependence of sample behaviour on the crystallographic orientation of the pertinent substrate wafers (commonly used X -((11–20)) and Z -((0001)) cuts).

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 61.18.Bn; 61.72.Dd

Keywords: RBS-channeling; ERDA; XRD; APE; LiTaO₃

1. Introduction

Lithium tantalate (LiTaO₃ – LT) has non-linear optical properties similar to lithium niobate (LiNbO₃ – LN) [1]. On the other hand, in some aspects LT is an even more attractive material for application to integrated optics than LN. LT is less susceptible to optical damage, is more transparent in the near ultraviolet spectral region and has even better mechanical properties. The basic condition to fabricate optical waveguides is to increase the pertinent refractive index in the desired area. Fabrication of optical waveguides in LT must be done with respect to the rather low Curie temperature (615 °C). The APE process [2,3] is the only one, which has been elaborated to a routine use.

Moreover, the APE process results in formation of the waveguides supporting only one polarization depending on the crystal orientation of the substrate wafer (X -((11–20)) or Z -((0001))). The process consists of two steps. The first step (PE) means introduction of protons into the surface of the substrate and it results in substantial increase of the pertinent refractive index of the exchanged layer, mainly as a consequence of the change of the original crystal structure. During the second fabrication step (annealing, A) further redistribution of the as-exchanged ions occurs.

However, APE waveguides in the LT are reported to exhibit a number of anomalies, e.g. short time anomalies or anomalous increase of extraordinary refractive index, compared with those made in LN [4].

The objectives of this work were to make a comparison of virgin (untreated) LT and APE:LT samples fabricated

* Corresponding author. Tel.: +420 2 20 94 1503; fax: +420 22 0940 141.
E-mail address: mackova@ujf.cas.cz (A. Macková).

using various experimental conditions. We focused especially on a study of different behaviour of the two types of the substrate cuts of the LT (X - or Z -cuts) during the APE process and on anomalous behaviour of LT (in comparison to LN) during the APE in general. As already found, the APE process causes an expansion of the APE treated surface layers in LN which resulted in increased dimensions of the elemental unit cell in the appropriate directions perpendicular to the surface of the pertinent cuts [5,6]. A further aim of the study was to inspect if the APE-modified region in LT exhibits similar effects.

2. Experimental

Congruent LT single crystals were grown by the standard Czochralski method. The grown crystal was cut into 0.7 mm thick wafers corresponding to the X - $(11-20)$ and Z - (0001) cuts. The samples were polished to optical quality. The optical layers were fabricated by the APE process. Proton exchange (PE) occurred at 213 °C for 3 or 5 h using a melt of buffered adipic acid (adipic acid with addition of 0.5 mol.% of lithium carbonate) as a proton source; then, to stabilise the properties of the as-exchanged samples, annealing (A) in air at 350 °C for up to 2 h was carried out.

The RBS-channeling measurement was performed at the Forschungszentrum Rossendorf, Dresden, Germany using a beam of 1.7 MeV He^+ ions from a Van de Graaff accelerator and a standard measuring procedure [7]. Elastic recoil detection analysis (ERDA) measurement was used for the hydrogen depth profiling of the APE:LT samples. In the glancing geometry of the ERDA measurement we used a 2.68 MeV He^+ ion beam and the recoiled protons were registered under an angle of 30° by a surface barrier detector covered with a 12 μm thick Mylar stopping foil. ERDA measurement provides a depth resolution of about 40 nm. The XRD measurements were performed on a D5005 diffractometer (Siemens/Bruker AXS) with a 1/4-circle Eulerian cradle and Cu-K α radiation ($\lambda = 0.154$ nm). The samples were adjusted at high-angle LiTaO_3 reflections with θ and χ axes; diffractograms were measured by 1:2 coupled scans (step size = 0.05°).

3. Results

From the RBS-channeling spectra we obtained minimum yields κ_{\min} for the APE:LT samples annealed for 0.5 or 2 h (summarized in Table 1). One can see that the minimum yield of APE treated samples increases in comparison to the virgin samples in both X - $(11-20)$ and Z - (0001) cuts (see Fig. 1). The highest κ_{\min} appeared after 3 h APE treatment of the X - $(11-20)$ cut LT samples, while lower values were found in samples treated for 5 h of APE that were similar for the X - $(11-20)$ and Z - (0001) cuts. Obviously the modification of the crystal structure of the surface layers is not enhanced with the increasing time of the PE procedure; just the opposite –

Table 1

Summary of minimum yields deduced from RBS-channeling and strains determined from XRD measurement (PE: proton exchange, A: annealing)

Sample treatment	Minimum yield (%)	Strain deduced from XRD ($\delta d/d$)
X -cut virgin	6.7	–
X -cut (PE: 3 h, A: 0.5 h)	31.5	1.80×10^{-3}
X -cut (PE: 5 h, A: 0.5 h)	16.1	1.82×10^{-3}
Z -cut (PE: 3 h, A: 0.5 h)	19	5.61×10^{-3}
Z -cut (PE: 5 h, A: 0.5 h)	16.8	1.38×10^{-3}
Z -cut (PE: 5 h, A: 2 h)	5.2	0.6×10^{-3}
Z -cut virgin	4.9	–

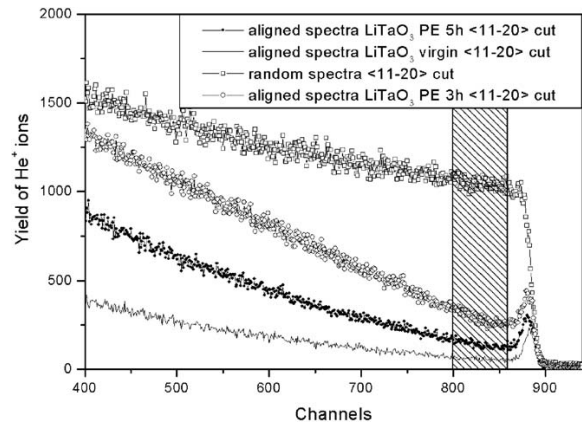


Fig. 1. RBS-channeling spectra comparison of virgin and APE:LT samples (5 and 3 h of PE and 0.5 h of A) – X - $(11-20)$ cut samples. Channel scale window is appropriate to the depth of about 900 nm. The minimum yield is the average yield ratio taken over a narrow window – grey box below the surface peak.

we observed better permeability of the channels in the APE:LT structure with the longer PE times. One can expect that the enhanced κ_{\min} for the APE:LT layers is the result of a modified structure only (PE process modifies the structure up to 10 μm [8] and references therein).

Using longer PE times causes an increase of the depths of the modified layers as confirmed using alternative analytical methods, e.g. Neutron depth profiling (NDP), in order to study Li depletion in the APE:LT layers [9]. The influence of the annealing (A) time is very significant – in the Z - (0001) cut samples we observed a decrease of the minimal yield after a short period (0.5 h) of annealing, while after 2 h of annealing the minimal yield was comparable with that found in the virgin LT crystal (see Table 1). These effects, that are assigned to redistribution of the as-exchanged ions (H^+ and Li^+) – see e.g. [10], were observed in the Z - (0001) cuts only while in the X - $(11-20)$ cuts hardly any similar change was noticed. This fact indicates that the original structure of the LT can be restored in the Z - (0001) cut after 2 h of the annealing. On the other hand, X - $(11-20)$ cuts structural modifications seemed to be irreversible. It has been already shown that the phase transition between the original and high temperature

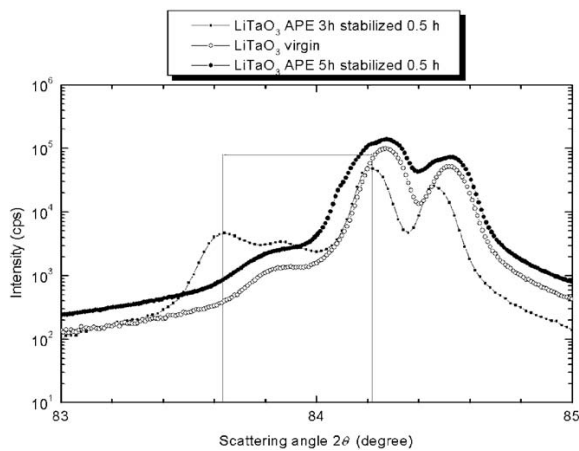


Fig. 2. XRD measurement – comparison of virgin and APE treated LT samples (3 and 5 h of APE) – $Z(0001)$ cut.

phases in the PE:LN were accompanied by drastic variation in crystal structure of the treated layer [10]. Therefore redistribution of the in-diffused protons is expected to be different for LT different cuts.

From the XRD measurement it can be deduced that the strain formed in the $Z-(0001)$ cuts of the LT is approximately 3-times larger than that in the $X-(11-20)$ cuts (see Table 1). The strain produced by the PE process in the optical layers in the $X-(11-20)$ cut samples was observed as being independent on the PE time; however, the volume of the PE layers, as characterised by the intensity of the strain peak, increases with the PE time (see Fig. 2). We observed significant decrease of strain in the $Z-(0001)$ cut samples with longer periods of annealing. The manner and the extent to which internal strain in the formed layers contributes to a change of their optical properties is not yet fully understood and formulated. However, from our experiments in the Z -cut of LT it follows that there exists a certain connection between the increment of the pertinent refractive index in the layers (essential for the waveguide formation) and the introduced strain. The internal strain arose in the layers after the PE process and, simultaneously, the refractive index increased so that a single-mode waveguide was formed. Then, after 2 h of annealing, the strain was substantially decreased and so was the increment of the refractive index (though not profoundly). Nevertheless, the waveguiding properties of the sample were preserved; after the 2 h annealing the number of the guided modes even increased from one to two (measured at 633 nm). This indicates that the internal strain definitely contributes to the change of the optical properties of the samples but, on the other hand, it is not essential for the existence of a waveguide.

As follows from the ERDA measurement, 3 h of the PE treatment results in a higher amount of hydrogen incorporated in the surface layers of the LT and consequently a higher minimal yield in comparison with 5 h treatment

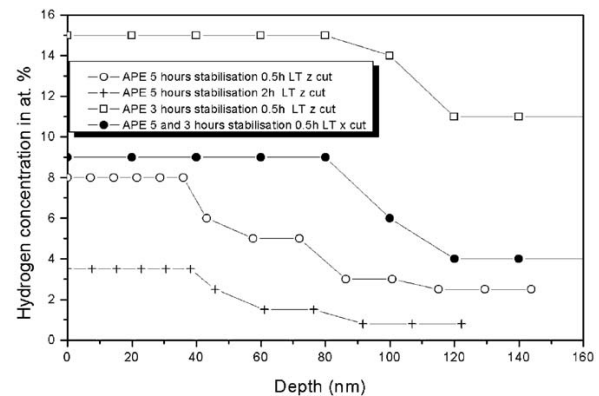


Fig. 3. Hydrogen depth profiles determined from ERDA measurement.

for both cuts (see Fig. 3). The fact that the 3 h PE treated samples contained more protons than the others can be explained by a significant deepening of the modified layers with prolonged PE times. The crystal structure changes are closely connected to the incorporation of hydrogen ions into the LT surface and the possible presence of different crystallographic phases of $Li_{1-x}H_xTaO_3$ [1]. The highest contents of the incorporated hydrogen, as evaluated from the ERDA spectra, were observed in both $Z-(0001)$ and $X-(11-20)$ cut samples after 3 h of PE. These samples exhibited the largest structural modification as deduced from the RBS-channeling and XRD measurements.

In comparison to our previous research on APE:LN in the $X-(11-20)$ and $Z-(0001)$ cuts, the LT crystal (both X - and Z -cuts) is less influenced by the APE procedure than the LN one, and, simultaneously, it is much easier to restore its original structure (the virgin structure of the LT was fully restored after 2 h annealing while the same effect in the LN was achieved after 100 h annealing see [11,12]).

4. Conclusion

From the XRD and RBS-channeling measurements it follows that the APE:LT samples exhibited increasing strain in the crystal lattice along the Z -axis (compared to the virgin LT), while during the annealing the strain is significantly lowered towards the original state. The Z -cuts of the LT seem to be (i) more significantly changed by the APE procedure and (ii) absorb a higher amount of hydrogen, compared to the X -cuts.

The most important difference that we observed in the properties of the LT and LN is the mobility of protons through the crystal matrix and the reversibility of the structure modification during subsequent annealing.

Acknowledgement

This work was supported by the grant KJB100480601.

References

- [1] D. Kip, *Appl. Phys. B* 67 (1998) 131.
- [2] J.L. Jackel, *SPIE Integr. Opt. Circ.* 1583 (1991).
- [3] V.A. Ganshin, Y.N. Korkisho, T.V. Morozova, V.V. Saraikin, *Phys. Status Solidi. A* 114 (1989) 457.
- [4] P. Nektivdova, J. Cervena, P. Capek, A. Mackova, V. Perina, J. Schröfel, J. Spirkova, *Opt. Mat.* 2 (3) (2003) 527.
- [5] A. Mackova, R. Groetzschel, F. Eichhorn, P. Nektivdova, J. Spirkova, *Surf. Interf. Anal.* 36 (2004) 949.
- [6] F. Zhou, A.M. Matteo, R.M. De La Rue, C.N. Ironside, *Electron. Lett.* 28 (1) (1992) 87.
- [7] L.C. Feldman, J.W. Mayer, S.T. Picraux, *Materials Analysis by Ion Channelling*, Academic Press, London, 1982.
- [8] Yu.N. Korkishko, V.A. Fedorov, O.Y. Feoktistova, *J. Lightwave Technol.* 18 (2000) 562.
- [9] P. Nektivdova, J. Spirkova, J. Cervena, M. Budnar, A. Razpet, B. Zorko, P. Pelicon, *Opt. Mat.* 19 (2002) 245.
- [10] I.E. Kalabin, D.I. Shevtsov, I.S. Azanova, I.F. Taysin, V.V. Atuchin, A.B. Volyntsev, A.N. Shilov, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 (2004) 1829.
- [11] H. Hu, F. Lu, F. Chen, F.-X. Wang, J.-H. Zhang, X.-D. Liu, K. Wang, *Phys. Stat. Sol. A* 181 (2000) 509.
- [12] A. Mackova, J. Spirkova, P. Nektivdova, R. Groetzschel, F. Eichhorn, *Nucl. Instr. and Meth. B* 240 (2005) 391.



Study of anomalous behaviour of LiTaO₃ during the annealed proton exchange process of optical waveguide's formation – comparison with LiNbO₃

Linda Salavcova^{a,b,*}, Jarmila Spirkova^a, Frantisek Ondracek^b, Anna Mackova^c, Jiri Vacik^c, Ulrich Kreissig^d, Frank Eichhorn^d, Rainer Groetzschel^d

^a Department of Inorganic Chemistry, Institute of Chemical Technology, Technicka 5, 166 28 Prague, Czech Republic

^b Institute of Radio Engineering and Electronics, Czech Academy of Sciences, Chaberska 57, 182 51 Prague, Czech Republic

^c Institute of Nuclear Physics, Czech Academy of Sciences, 250 68 Rez near Prague, Czech Republic

^d Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, Forschungszentrum Rossendorf, 01314 Dresden, Germany

Received 22 November 2005; accepted 4 January 2006

Available online 29 March 2006

Abstract

This paper deals with a detailed study of changes that lithium tantalate (LT) and lithium niobate (LN) single crystals undergo during the annealed proton exchange (APE) process of optical waveguides' formation. It is a well-known fact that several cases of anomalous behaviour are connected to the APE:LT samples, bringing thus an obstruction for the practical utilization of the APE:LT waveguides. As the LT crystal possesses even better optical properties than the LN crystal (e.g., it is less susceptible to optical damage), it is desirable to provide research focused on its behaviour during the APE process in order to acquire a control over the fabrication of the APE:LT devices. Neutron depth profiling (NDP), elastic recoil detection analysis (ERDA) and heavy ion ERDA (HI-ERDA) were performed to study changes in the surface of the LT and LN Z-cut wafers caused by the APE treatment and to determine the concentration depth profiles of the exchanged ions (lithium and hydrogen). Information on modifications of the crystals during the APE was obtained using X-ray diffraction (XRD) analysis. Optical/waveguiding properties of the samples were obtained by means of the standard mode spectroscopy at 633 nm. The experiments proved that the LT is significantly less affected by the APE process compared to the LN and that most characteristics of the APE:LT layers can be easily restored towards that of the virgin crystal by the annealing process.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 82.65.F; 42.82.E; 77.84.D; 77.84.B

Keywords: APE; Ion exchange; Lithium niobate; Lithium tantalate

1. Introduction

Lithium tantalate (LiTaO₃, LT) and lithium niobate (LiNbO₃, LN) are a pair of very promising electro-optical crystals for a long list of utilization in photonics devices used for harnessing and distribution of optical radiation

as, e.g., ultra-fast switches, multiplexors and demultiplexors and in the last decades also optical amplifiers and waveguide lasers [1–3]. Basic parts of most of such devices are optical waveguides. Generally, two main methods can be used for the fabrication of the optical waveguides in the optical crystals: (i) a high temperature in-diffusion of certain metal ions into the crystal wafer surface and (ii) a moderate temperature approach based usually on an ion-exchange process. In the case of LN and LT these are high temperature in-diffusion of titanium and annealed proton exchange (APE) [4,5], respectively. While the photonics

* Corresponding author. Address: Department of Inorganic Chemistry, Institute of Chemical Technology, Technicka 5, 166 28 Prague, Czech Republic. Tel.: +42 02 2044 4003; fax: +42 02 2044 4411.

E-mail address: salavcol@vscht.cz (L. Salavcova).

structures based on the LN waveguides are nowadays widely used and almost commercially available, LT, despite its much better prognosis (due to its two orders of magnitude higher threshold of optical damage), has so far been much less utilized. The reason for that is: (i) a rather low Curie temperature (615 °C) of the LT (compared with the 1050 °C for the LN), that does not allow for using the high temperature fabrication approach and (ii) reported anomalous behaviour [4,6,7] of the APE:LT waveguides, compared to those made in the LN, that makes controlling of the fabrication process rather difficult.

To ensure that the fabrication process will result in the formation of the optical waveguides with fully reproducible properties, and in order to be able to tune the properties of the waveguides according to the desired application, one should fully understand the nature of the relations between the particular fabrication procedures and chemical composition and optical properties of the resultant optical layers. As stated above, the APE process is the only feasible way of waveguide fabrication in the LT crystals. It is the aim of this paper to report on the effects caused by both fabrication steps of APE – proton exchange (PE) and annealing (A) of the as-exchanged samples – on modifications of the structure and composition of the surface layers in the LT single crystal wafers (put in comparison with those in the LN).

2. Experimental

In the experiments we used polished wafers of congruent LN and LT single crystals of crystallographic orientation (0001), so-called Z-cut, provided by AVTEX, Czech Republic. The wafers were thoroughly cleaned in 2-propanol before and after the fabrication process. The proton exchange (PE) occurred after immersing the samples into a molten proton source, which was environmental-friendly adipic acid buffered with a small addition (0.5 mol.%) of lithium carbonate. Duration of the PE reaction varied from 3 to 5 h and was performed at 213 °C. The as-exchanged samples were annealed (A), i.e., heated in air, immediately after PE in order to: (i) stabilise the layers' properties, (ii) deepen the layers and (iii) achieve redistribution of the exchanged ions (protons and lithium ions). The annealing procedure was done at 350 °C for 0.5–10 h.

The optical/waveguiding properties of the fabricated layers, i.e., the number of guided modes and refractive index depth profiles of the formed waveguides, were determined by the standard mode spectroscopy at 632.8 nm (a prism coupling set-up). The $n(x)$ profiles were evaluated from the extraordinary (TE) modes' spectra by means of the inverse WKB method [8].

The NDP (Neutron Depth Profiling) analysis brought information on the lithium distribution in the samples up to depths (typically in the LN and LT) of 7 µm. This method is based on the ${}^6\text{Li}(n_{\text{th}}, {}^4\text{He}) {}^3\text{H}$ nuclear reaction of thermal neutrons with ${}^6\text{Li}$ isotope [9]. The advantage of the NDP is mainly its non-destructiveness, profound

range of inspection, and an excellent depth resolution of approximately 10–15 nm. The natural abundance of the “NDP active” ${}^6\text{Li}$ isotope is 7.5%, however, in the actual samples the ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ ratio may significantly vary. Thus, to avoid uncertainty induced by this variation, for our considerations we rely on the relative changes in the lithium concentration rather than on their absolute values.

The ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) measurement provided concentration profiles of hydrogen incorporated into the samples surface up to the depth of 500 nm (again, typically for the LN and LT). The measurement was performed in a glancing geometry using a He^+ particle beam (2.68 MeV); recoiled protons were registered under the angle of 30° with a surface barrier detector covered with a 12 µm thick Mylar stopping foil. The obtained ERDA spectra were evaluated using the computer code SIMNRA [10].

The HI-ERDA (Heavy Ion Elastic Recoil Detection Analysis) measurement was done to obtain simultaneous hydrogen–lithium concentration profiles. HI-ERDA was applied using 30 MeV Cl-ions from a 5 MV Tandem accelerator. Scattered ions and light recoils (except hydrogen) were detected by a Bragg Ionisation Chamber located under the scattering angle of 30°, hydrogen recoils were detected with a Si-detector covered by a 18 µm thick Al foil to stop all other recoils and scattered ions. The energy spectra of the separated elements were converted into concentration depth profiles by means of a computer code [11] using the stopping power data from Ziegler et al. [12].

The XRD analysis was performed on the D5005 diffractometer (Siemens/Bruker AXS) with a 1/4 circle Eulerian cradle using Cu-K α radiation ($\lambda = 0.154$ nm). The samples were adjusted at high-angle LN and LT reflections with θ and χ axes; diffractograms were recorded by 1:2 coupled scans (step size = 0.05°).

3. Results

3.1. Chemical composition of the layers

Determination of the chemical composition of the fabricated layers revealed the extent of the difference in behaviour of the LT and LN crystals. It is a well-known fact [4,7] that to form APE:LT waveguides of similar properties as in the LN, substantially more fierce fabrication conditions have to be applied (higher temperature and/or longer times of PE) as the diffusion coefficients of the exchanged ions are much smaller in this case. The typical concentration profiles of lithium in the APE treated LT and LN wafers are shown in Fig. 1. One can see that the mobility of lithium ions (understand here as a “willingness” of the Li^+ ion to be exchanged) in the LT matrix is actually much smaller compared to the LN; the surface depletion of lithium after the APE process is lower – approx. 20% of the bulk value (compare with 40% in the LN) and involved much shallower depth of the exchanged layer – up to 1.5 µm (compare again with 4 µm in the LN).

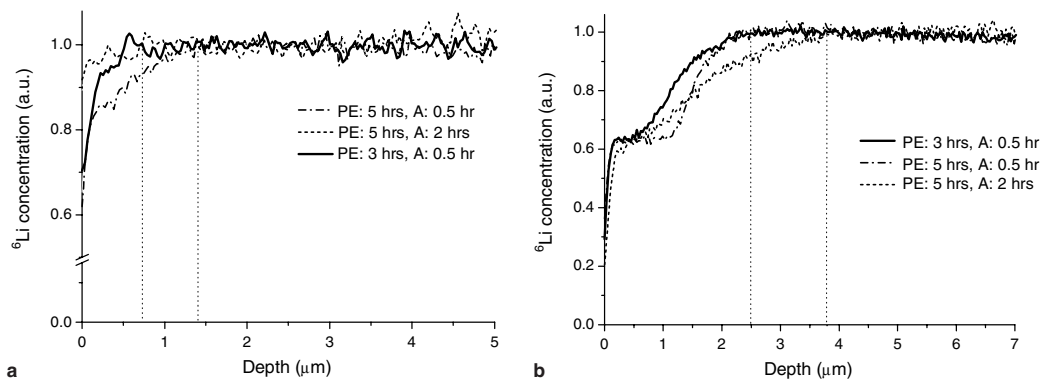


Fig. 1. Normalized depth concentration profiles of the lithium ions in APE:LT (a) and APE:LN (b) as determined by NDP (Z-cut wafers, PE: 3 or 5 h, 213 °C, A: 0.5 or 2 h, 350 °C). Vertical dotted lines denote frontiers of the exchanged layers.

The integral amount of depleted lithium (in the depth region from 0.2 to 4 μm) also significantly varies for both crystals – the amount of out-diffused lithium is almost one order of magnitude lower in the case of the APE:LT.

The NDP observation was confirmed by the ERDA analysis (see Fig. 2) – again, the amount and the depth of the hydrogen incorporation were found to be much smaller in the case of the LT substrates. The hydrogen concentration in the LN wafers treated by the 3- and 5-h PE process is almost the same (in the range of depth observed by ERDA), while this differs significantly in the LT samples. One of the anomalous features of the tantalate single crystal is presented in Fig. 2(a) – in contrast to the diffusion theory, the amount of the in-diffused protons decreases after longer time of the PE process. The same effect appeared during the HI-ERDA measurement (see Fig. 3).

An important fact revealed when the samples were subjected to HI-ERDA measurement – the “up-side-down” effect of the PE duration on the concentration of incorporated hydrogen in the LT (see Fig. 3(a)) resembles the effect of the long lasting annealing process in the LN (see

Fig. 3(b)). During the post-exchange annealing (A), the H-doped layers are heated in air and consequently redistribution of protons takes place, i.e., the layers containing hydrogen are deepened and the surface hydrogen concentration decreases [5,13]. Typically (in LN, see Fig. 3(b)), the concentration of H^+ is higher than that of Li^+ ions after 0.5 h of A and then, after long lasting annealing (10 h), its concentration decreases towards the value lower than that of lithium.

Using the above mentioned analytical methods we found out that it is possible to (almost completely) reconstruct the chemical composition of the original LT matrix even after only 2 h of the annealing. From our previous experiments we know that the same effect is in the case of LN possible only after about 100 h of the annealing.

3.2. Modification of the crystal

The XRD measurement revealed changes in the internal strain induced by APE in the surface layers of the Z-cut LT wafers (see Table 1). As one can see, the strain that

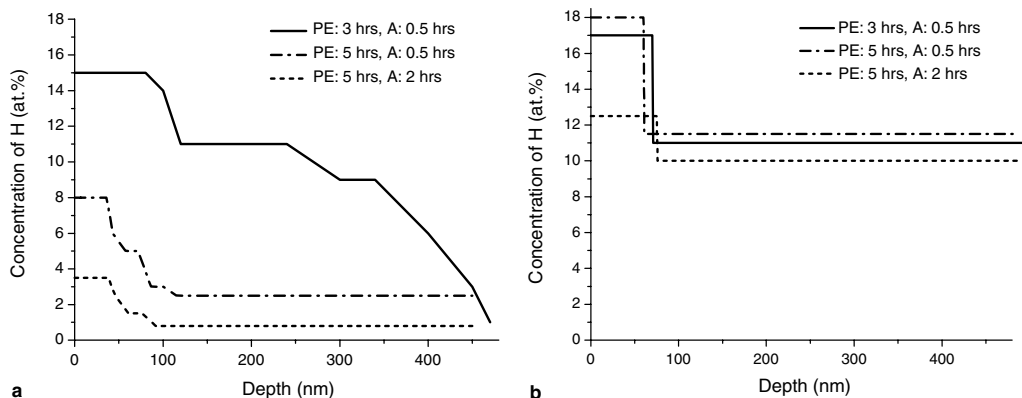


Fig. 2. Depth concentration profiles of protons incorporated into APE:LT (a) and APE:LN (b) as determined by ERDA (Z cut wafers, PE: 3 or 5 h, 213 °C, A: 0.5 or 2 h, 350 °C).

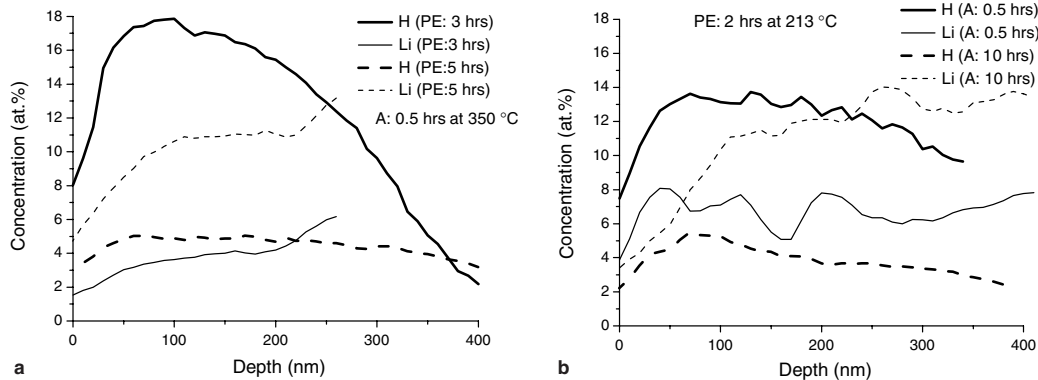


Fig. 3. Concentration profiles of H⁺/Li⁺ ions in APE:LT (a) and APE:LN (b) determined simultaneously by HI-ERDA (profiles of lithium were smoothed). Resemblance of the effect of prolonged PE (in LT) and prolonged A (in LN) is evident.

Table 1

Internal strain in the APE-treated layers of Z-cut LT (determined by XRD), $T(PE) = 213\text{ °C}$, $T(A) = 350\text{ °C}$

Fabrication conditions (duration of PE/A) (h)	Internal strain [$\delta d/d$]
3/0.5	5.81×10^{-3}
5/0.5	1.38×10^{-3}
5/2	0.69×10^{-3}

occurred in the layers after the PE procedure decreases substantially with the post-exchange annealing duration; after the 2 h annealing it is even almost completely relaxed out. A similar effect was observed when studying chemical composition of the fabricated layers (see above) and also by the RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy)-channeling analysis, which confirmed the almost complete restoration of the original structure of the LT (for details see [14]).

It might be surprising that the internal strain in the exchanged layers decreased with prolonged time of proton exchange. However, the HI-ERDA analysis proved that using the 5 h PE process (compared to the 3 h PE) in the LT has a similar effect on the chemical composition of the surface layer as has the annealing in the LN. Therefore,

bearing in mind that variations in the internal strain are associated with the changes in the chemical composition of the pertinent layer, the observed phenomenon seems to be logical.

Comparison of the XRD diffractograms confirms that the Z-cut APE:LT species differ from the Z-cut APE:LN ones (see Fig. 4). Despite the observed strain in the APE:LT, the APE:LN does not exhibit presence of the strain in the treated crystal; the spectra give evidence on the formation of the layers with more imperfect crystal structure instead.

3.3. Optical properties of the fabricated waveguides

It is known [4,7], that the behaviour of the LT crystal during the APE process is significantly different from that of the LN one (effect of the ion exchange is much weaker). For a comparison of waveguiding properties of the APE:LT and APE:LN, the fabrication conditions were chosen so that the formed APE:LT planar waveguides were supporting at least one optical mode. The resultant optical properties of the samples as determined by mode spectroscopy are given in Table 2. We expect that according to the

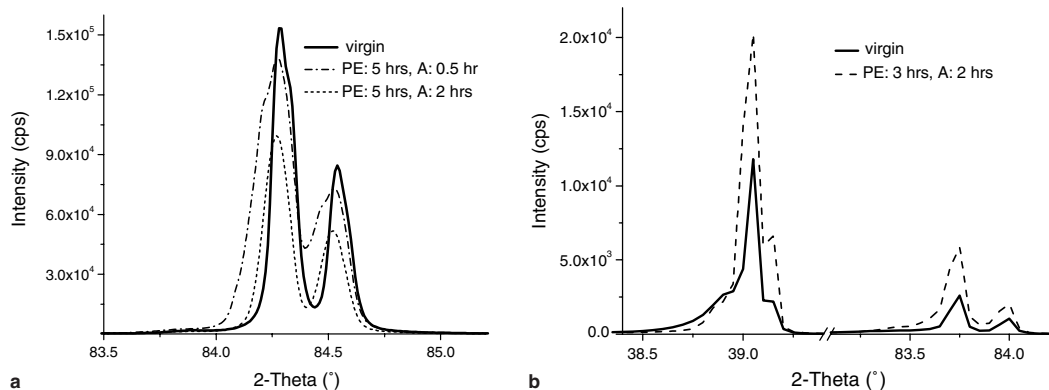


Fig. 4. XRD spectra of the optical layers fabricated by APE in the Z-cut LT (a) and LN (b).

Table 2

Optical properties of the fabricated waveguides at 632.8 nm: number of TE optical modes guided in the layers (NM) and extraordinary refractive index increment in the layers (Δn_e)

Fabrication conditions (duration of PE/A) (h)	APE:LN		APE:LT	
	NM	Δn_e	NM	Δn_e
3/0.5	4	0.11095	1	–
5/0.5	5	0.10818	1	–
5/2	6	0.0924	2	0.00687

refractive index increments and shape of the refractive index depth profiles the fabricated APE:LN layers may be described as being similar to the β - or κ -phases reported in [15].

One can see that prolonging of the annealing time up to 2 h resulted in the formation of the two-mode optical waveguides despite the fact that all other analysis mentioned above (obtained chemical composition and crystal modification) proved “reconstruction” of the treated surface layers towards the virgin structure.

4. Discussion

The main difference between the LT and LN substrates – as shown in this study – is in the substantially lower permeability (i.e., higher chemical durability) of the LT for the exchanged ions (see Fig. 5). Consequently, the optical/waveguiding properties of the APE:LT samples are less pronounced compared to the APE:LN.

When carrying out the presented fabrication procedure (i.e., “soft proton exchange” from the point of view of the LT crystal modification), the 5 h PE appears to have a similar effect as the post-exchange annealing. The samples are no longer doped with protons, just the opposite – the redistribution of the H^+ ions takes place so that the surface concentration of the already incorporated protons significantly decreases.

The experiments revealed that in the case of the APE:LT, fabricated by our procedure, the change of the

chemical composition and crystal modification of the PE-treated samples can be directed towards those of the virgin crystal simply by a long-term annealing (2 h). At the same time, the waveguiding properties of the samples are preserved and, therefore, we can expect that the α crystallographic phase (which most of the possible phases resembles the virgin crystal [16]) was obtained in some of our samples.

5. Conclusion

We report about comparison between the APE:LT and APE:LN samples fabricated using non-toxic adipic acid. The obtained results proved that the already reported differences between both types of the waveguides can be attributed to lesser permeability of the LT crystal for the migrating ions (H^+ and Li^+). The APE procedure results in the case of the LT in shallower surface layers with less profound change in chemical composition and, similarly, a lower number of the guided modes. The very significant part of the fabrication process appeared to be the annealing of the as-exchanged waveguides that allowed for the restoration of the structure and the chemical composition of the exchanged layers towards that similar to the original crystal and this way to fabricate the optical waveguides in the desired α -phase.

So, relating to our experiments, it can be expected that if the suitable fabrication conditions were found, i.e., deeper APE:LT layers with more substantial change in their chemical composition (comparable to the presented APE:LN samples) were fabricated, the similar “intensity” of optical/waveguiding properties (e.g., higher increment of the refractive index) would be achieved also in the LT.

Acknowledgements

The authors wish to thank to the Czech Ministry of Education, Youth and Sports for supporting the research by the grant MSM 6046137302 and LC06041.

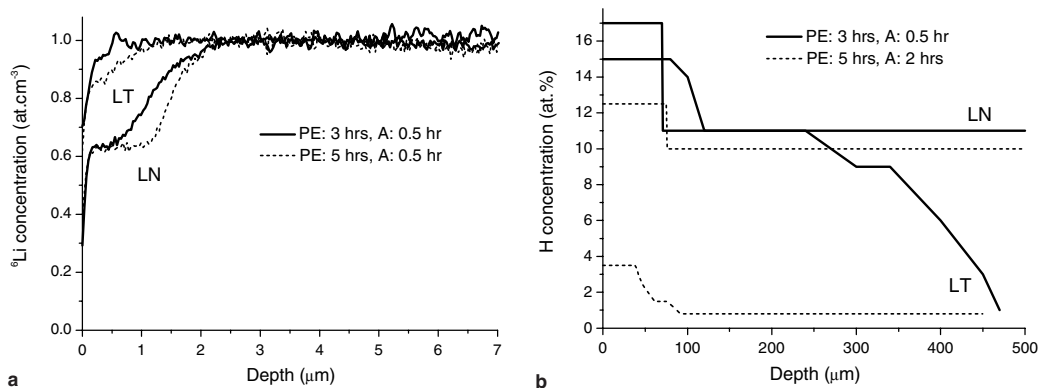


Fig. 5. Comparison of the chemical composition of the APE layers in LT and LN.

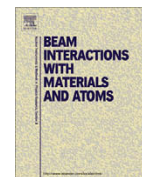
References

- [1] V.A. Ganshin, Yu.N. Korkishko, *Phys. Status. Solidi*. 119 (11) (1990) 11.
- [2] S. Tascu, P. Moretti, S. Kostritskii, B. Jacquier, *Opt. Mater.* 24 (2003) 297.
- [3] Yu.N. Korkishko, V.A. Fedorov, S.M. Kostritskii, A.N. Alkaev, E.I. Maslennikov, E.M. Paderin, D.V. Apraksin, F. Laurell, *Microelectron. Eng.* 69 (2003) 228.
- [4] J.L. Jackel, *SPIE Integr. Opt. Circ.* 1583 (1991) 54.
- [5] P. Nekvindova, J. Spirkova, J. Cervena, M. Budnar, A. Razpet, B. Zorko, P. Pelicon, *Opt. Mater.* 19 (2002) 245.
- [6] X.L. Wu, F. Yan, M.S. Zhang, S.S. Jiang, D. Feng, *J. Phys.: Condens. Mater.* 8 (1996) 2073.
- [7] Y. Kondo, Y. Fujii, *J. Appl. Phys.* 34 (1995) 309.
- [8] J.M. White, P.F. Heinrich, *Appl. Opt.* 15 (1976) 151.
- [9] D. Fink, HMI-B 539, Berlin, 1996.
- [10] M. Mayer, Forschungszentrum Julich, Inst. fuer Plasmaphysik, 1998.
- [11] C. Spaeth, F. Richter, S. Grigull, U. Kreissig, *Nucl. Instr. Meth. B* 140 (1998) 243.
- [12] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark *The Stopping and Range of Ions in Solids*, vol.1, Pergamon Press, New York, 1985.
- [13] L. Salavcova, J. Spirkova, P. Capek, M. Novotna, J. Vacik, A. Mackova, U. Kreissig, *Ceram.-Silikaty* 49 (2) (2005) 86.
- [14] A. Mackova, L. Salavcova, J. Spirkova, R. Groetzschel, F. Eichhorn, *Nucl. Instr. Meth. B*, in press.
- [15] Yu.N. Korkishko, V.A. Fedorov, *IEEE J. Sel. Top. Quant.* 2 (2) (1996) 187.
- [16] K. El Hadi, P. Baldi, S. Nouh, M.P. De Micheli, A. Leycuras, V.A. Fedorov, Yu.N. Korkishko, *Opt. Lett.* 20 (16) (1995) 1698.



Contents lists available at ScienceDirect

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B

journal homepage: www.elsevier.com/locate/nimbStudy of Er⁺ ion-implanted lithium niobate structure after an annealing procedure by RBS and RBS/channellingA. Mackova^{a,b,*}, P. Malinsky^{a,b}, B. Svecova^c, P. Nekvindova^c, R. Grötzschel^d^a Nuclear Physics Institute, Academy of Sciences of the Czech Republic, v.v.i., 250 68 Rez, Czech Republic^b Department of Physics, Faculty of Science, J.E. Purkinje University, Ceske mladeze 8, 400 96 Usti nad Labem, Czech Republic^c Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Institute of Chemical Technology, Technicka 5, 166 28 Prague, Czech Republic^d Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, Forschungszentrum Rossendorf, 01314 Dresden, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Available online 25 February 2010

Keywords:

Lithium niobate
Erbium
Ion implantation
RBS/channelling

ABSTRACT

Erbium-doped lithium niobate (Er:LiNbO₃) is a prospective photonics component, operating at $\lambda = 1.5 \mu\text{m}$, which could be used as an optical amplifier or waveguide laser. We have focused on the structure of Er:LiNbO₃ layers created by 330 keV erbium ion implantation (fluences 1.0×10^{15} , 2.5×10^{15} and $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) in the X, Z and two various Y crystallographic cuts of LiNbO₃. Five hours annealing at 350 °C was applied to recrystallize the as-implanted layer and to avoid clustering of Er. Depth distribution of implanted Er has been measured by Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) using 2 MeV He⁺ ions. Defects distribution and structural changes have been described using the RBS/channelling method. Data obtained made it possible to reveal the relations between the crystallographic orientation of the implanted crystal and the behaviour during the restoration process. The deepest modified layer has been observed in the perpendicular Y cut, which also exhibits the lowest reconstruction after annealing. The shallowest depth of modification and good recovery after annealing were observed in the Z cut of LiNbO₃. Since Er-depth profiles changed significantly in the perpendicular Y cut, we suppose that the crystal structure recovery inhibits Er mobility in the crystalline structure.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Single crystals like lithium niobate (LiNbO₃, named as “LN”) are frequently doped with optically active rare earth or transition metal ions for a variety of applications in optical devices such as solid state lasers, amplifiers, sensors [1,2]. The crystalline field in the surroundings of the active ions and their distribution in various centres can strongly affect the optical properties. The ion implantation technique is one of the ways (see [3] and the references therein) to form active optical layers. Ion implantation into LN in order to form colloids or nanoparticles has already been performed by several groups [4–7]. It is well known when using low-fluence implantation, point-defect and simple-defect clusters are generated, whereas a fluence greater than 10^{15} cm^{-2} causes layer amorphisation with significant volume expansion [8]. However, subsequent annealing is known to have a beneficial influence on the reconstruction of the damaged structure as well as on optical properties like intensity of luminescence. However, complicating factor is the temperature of annealing. As has been already reported, unlike other ABO₃ materials, the ion-implanted niobates

and tantalates after annealing at temperatures of 825–925 K do not recrystallize epitaxially but instead new crystals nucleated and grew in the amorphous region [9]. Differences in the nanoparticle or precipitate formation in the different LN cuts during annealing were attributed to the directional character of the stress fields created during the implantation process and the anisotropic re-distribution of vacancies and interstitials [6,8].

Here we have focused on erbium doping by implantation of Er⁺ ions into various cuts of single-crystalline lithium niobate. Precipitates formation was not expected at this stage [6,7], but the anisotropy in Er distribution in LN crystal structure could be attributed to early stage implant accumulation, which is influenced by radiation-stimulated diffusion, implantation fluence and by damages introduced during ion implantation [10].

The Er distribution and aggregation in the LN crystal lattice significantly influences the luminescent properties. We have already found significant differences of the photoluminescence (PL) bands intensities between various crystallographic cuts of the Er-implanted LN (with the highest one observed at the Y₁) [11], and in this paper we are going to explain why do they occur. In order to get that information, we have studied how the process of recovery during the post-implantation annealing of Er:LN affects the migration of erbium ions through the different crystal structures of the particular lithium niobate cuts.

* Corresponding author. Address: Nuclear Physics Institute, Academy of Sciences of the Czech Republic, v.v.i., 250 68 Rez, Czech Republic.
E-mail address: mackova@ujf.cas.cz (A. Mackova).

2. Experimental

In this study, we have used various LiNbO₃ cuts (synthesized by the Czochralski method in Crytur Turnov, Czech Republic), namely the commonly used *X* cuts (11–20), *Z* cuts (0001) and specially designed *Y* cuts, i.e. “parallel” *Y*_{||} (10–14) and “perpendicular” *Y*_⊥ (01–12) to the cleavage plane. Thoroughly pre-cleaned LiNbO₃ wafers were implanted with 330 keV Er ions, 7° off-axis to avoid channeling. The ion fluence ranged from 1.0×10^{15} to 1.0×10^{16} cm⁻²; in this paper, we present only the results of the lower implantation fluences (1.0×10^{15} and 2.5×10^{15} cm⁻²). Different effects on Er-depth profiles after annealing appeared only in the case of the highest fluence, as described in [11]. The implantations were performed using a 500 kV implanter in the Institute of Ion-Beam Physics and Materials Research, Forschungszentrum Rossendorf, Germany. The beam was scanned through an aperture of typically 1×1 cm², resulting in a beam current density of typically 0.25 μA/cm² on the target. For the recovery of the structure, the as-implanted samples were annealed for 5 h in air at 350 °C.

The concentration profiles of the incorporated erbium ions were studied by Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS). The analysis was performed on a Tandemron 4130 MC accelerator using a 2.0 MeV He⁺ ion beam. He⁺ ions were detected at the scattering 170°.

The collected data were evaluated and transformed into concentration depth profiles using the GISA 3 computer code [12]. In order to study damages introduced by the implantation process, the influence of the annealing procedure on the recovery of the host lattice was examined by RBS/channeling measurements using a 1.7 MeV He⁺ beam from the Van de Graaff accelerator in the Institute of Ion-Beam Physics and Materials Research, Forschungszentrum Rossendorf, Germany.

3. Results and discussion

3.1. Erbium concentration depth profiles (RBS) in the as-implanted and post-implantation-annealed samples

The RBS depth profiles were measured for all of the LN cuts (*X*, *Z*, *Y*_{||} and *Y*_⊥ implanted with Er ions at fluences 1.0×10^{15} cm⁻² and 2.5×10^{15} cm⁻²). The statistical distribution of the implanted ions can be described by a Gaussian function centred at the projected range *R*_p with half-width Δ*R*_p. The measured concentration depth profiles of as-implanted Er ions are compared with SRIM 2003 [13] projected range calculation. The projected range *R*_p and range straggling Δ*R*_p of erbium ions calculated by SRIM are *R*_p = 70 nm, Δ*R*_p = 22 nm. The comparison with the values *R*_p and Δ*R*_p obtained from RBS depth profiles for different fluences is shown in Table 1.

We have confirmed that as per the literature [14] the increasing fluence makes the concentration depth profiles shift to shallower depths. There is an interesting finding concerning the particular types of LN cuts. The behaviour of the particular cuts is different and the concentration maxima are shifted to the surface in the order from the deepest one to the shallowest: *X* → *Z* → *Y*_{||}, *Y*_⊥ (see

Table 1

Projected ranges *R*_p and range straggling Δ*R*_p of implanted Er determined from RBS depth profiles for the different crystallographic orientation of LN implanted using various fluences.

LN cut	Fluence 1.0×10^{15} cm ⁻²		Fluence 2.5×10^{15} cm ⁻²		Fluence (11) 1.0×10^{16} cm ⁻²	
	<i>R</i> _p (nm)	Δ <i>R</i> _p (nm)	<i>R</i> _p (nm)	Δ <i>R</i> _p (nm)	<i>R</i> _p (nm)	Δ <i>R</i> _p (nm)
<i>X</i> cut	84	42	74	30	76	25.5
<i>Z</i> cut	81	27.5	75	28	74	28.5
<i>Y</i> cut	80	28	72	25.5	73	27
<i>Y</i> _⊥ cut	80	29.5	75	24.6	72	27.5

Figs. 1a, b and 2a, b) erbium concentration depth profiles (RBS) in the post-implantation-annealed samples.

Moreover, in the case of lower fluences (for 1.0×10^{15} cm⁻², see Figs. 1b, 2b; for 2.5×10^{15} cm⁻², see Figs. 1a, 2a), the Er-depth profiles are influenced more significantly by the annealing procedure than for highest fluence used (1.0×10^{16} cm⁻², see [11]). We suggest that with increasing implantation fluence larger Er clusters could be created because of the higher level of damage induced and the exceeding solubility limit of Er in LN [2], even if the implantation temperature was not so high as to enable the crystal structure re-growth in the modified layer [15–17]. We observed that the annealing procedure influenced Er profiles for both *Y* cuts more significantly than for other cuts (see Fig. 2a, b and compare them with Fig. 1a, b). In the *Y*_⊥ cut, the erbium concentration maximum disappeared and the Er concentration at depth *R*_p decreased. Hence, the erbium ions migrate most significantly through the structure of both *Y* cuts. On the contrary, the most marginal changes in Er-depth profiles were exhibited by the *Z* cut samples after the annealing procedure. These interesting discrepancies in Er profiles after the annealing procedure in various cuts could be explained in the following way.

(i) When the amount of defects in the various cuts differ, so does the level of recovery during the annealing procedure, (ii) in some cuts a better migration of defects through the structure of cuts is the reason for a more significant recovery [14], (iii) erbium has a different mobility in the recovered or damaged structure of the various cuts. We have used RBS/channeling to shed more light onto these mechanisms.

3.2. Structural information about as-implanted and as-annealed samples (RBS/channeling)

Data obtained by RBS/channeling illustrate how ion implantation induced considerable damage into the surface layers of the LN crystal implanted with 2.5×10^{15} cm⁻² (see Fig. 3a and b) and with 1.0×10^{15} cm⁻² (Fig. 4a and b). With increasing fluence, we observed a slight deepening of the modified layer. The discrepancies between fluence 2.5×10^{15} cm⁻² and 1.0×10^{15} cm⁻² was not as pronounced as when compared with 1.0×10^{16} cm⁻² fluence (see [11]).

After the post-implantation annealing, a partial reconstruction of the surface layer occurred (see Figs. 3 and 4). For all of the cuts, the thickness of the damaged layer decreases. However, differences in restoration of the modified structure for the various cuts were observed after the annealing procedure. As mentioned above, the cut mostly affected by ion implantation according to RBS Er profiles is the *Y*_⊥ cut, whereas the smallest impact of implantation was found in the *Z* cut. This was confirmed also by the measured RBS/channeling spectra (see Fig. 3b). After annealing, the thinner, modified layer was found in the *Z* cut, but the restoration of the *Y*_⊥ is the less significant one.

Even though the differences in the RBS/channeling spectra were not so pronounced, we could observe that for all fluences (see also in [11]), recovery after the annealing procedure was mostly significant in the *Z* cut, unlike in both *Y* cuts, where it was the least profound one. Our results confirmed the previously observed differences in the various types of sample cuts [16,17].

It can be concluded that: (i) the amount of disordered atoms in the implanted region was similar in all cuts (the yield in the RBS-aligned spectra is comparable with the random spectra), but the thicknesses of the modified layer differed for the various cuts, which means that the depth of the introduced defects differed for the various cuts as well; (ii) the migration of the defects also differed, and we have observed better migration of defects in the *Z* cut as compared to the *Y*_⊥ cut; (iii) Er migration is strongly

KAPITOLA 7. SOUBOR PUBLIKACÍ

2044

A. Mackova et al. / Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 268 (2010) 2042–2045

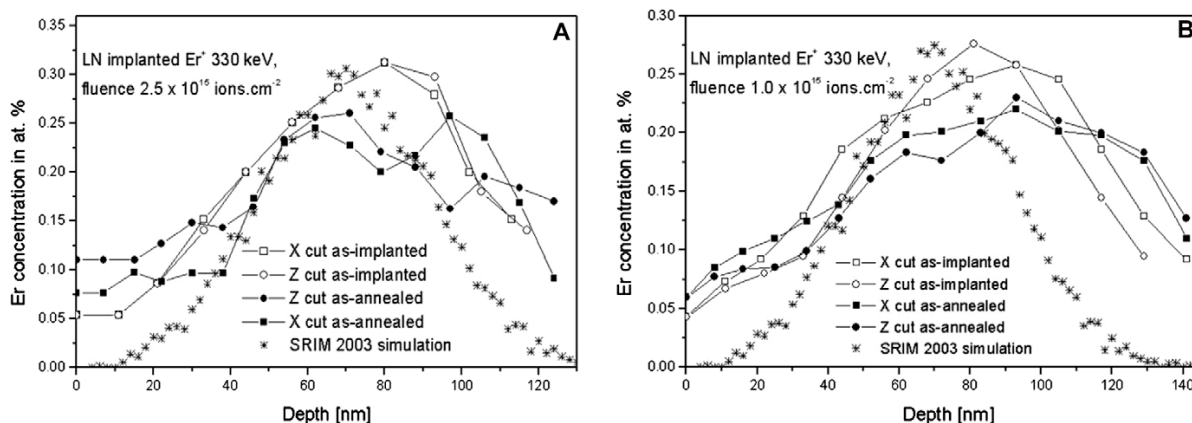


Fig. 1. The Er-depth profiles in different LN X and Z cuts measured by RBS for implantation fluence (A) $2.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ and (B) $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ – comparison of as-implanted samples and as-annealed samples.

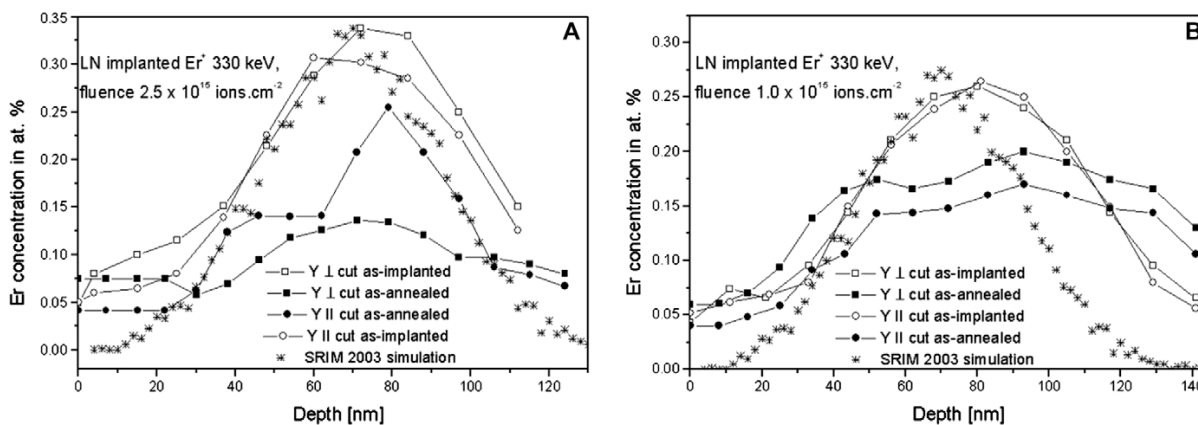


Fig. 2. The Er-depth profiles in different LN Y_{\perp} and Y_{\parallel} cuts measured by RBS for implantation fluence (A) $2.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ and (B) $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ – a comparison of the as-implanted and as-annealed samples.

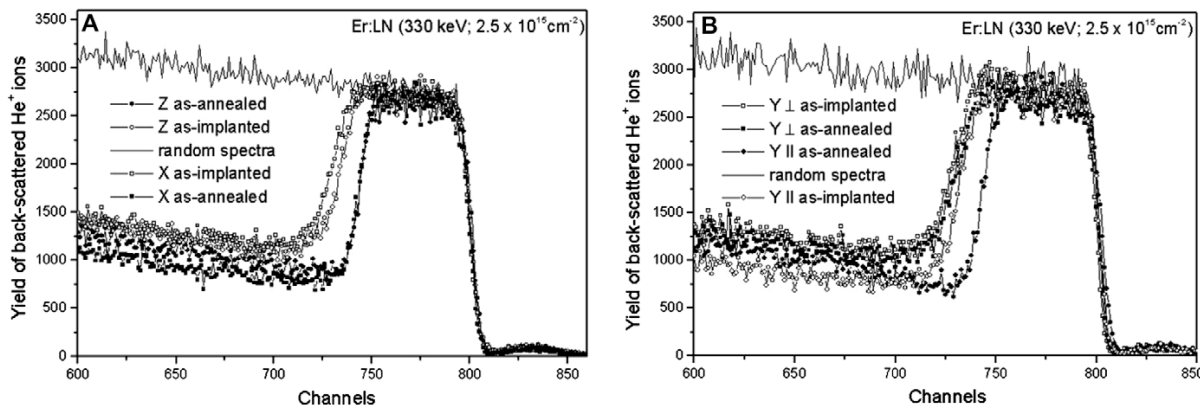


Fig. 3. The RBS/channelling spectra in different LN cuts for the implantation fluence of $2.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ – a comparison of the as-implanted samples and as-annealed samples (A) X and Z cuts and (B) Y_{\perp} and Y_{\parallel} cuts.

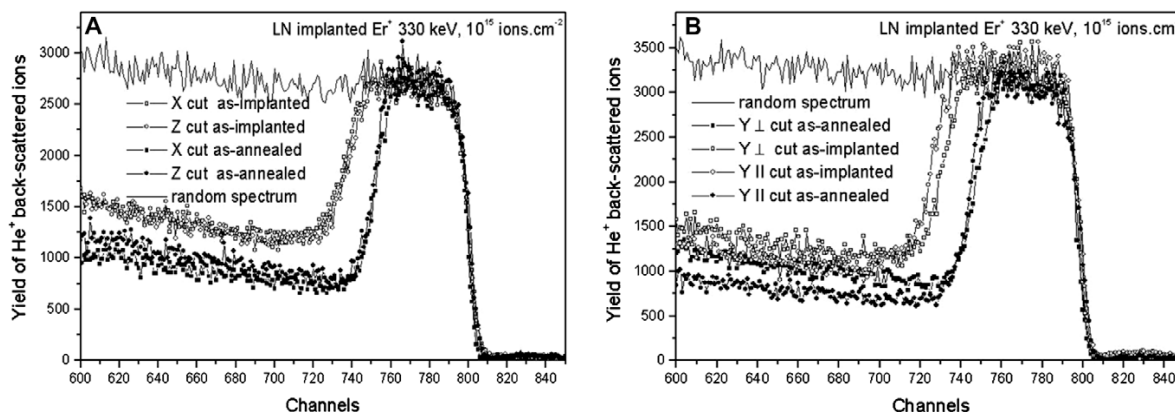


Fig. 4. RBS/channeling spectra in different LN cuts for implantation fluence $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ – comparison of as-implanted samples and as-annealed samples X and Z cuts (A) and Y_{\perp} and Y_{\parallel} cuts (B).

influenced by the ability of recovery for each type of the cut, i.e. the Er ions seem to be more mobile in the damaged structure of Y_{\perp} cut.

4. Conclusion

Erbium doped single-crystalline lithium niobate has been currently one of the most significant materials for construction of optical amplifiers and lasers. It has been found that not only suitable concentration of the erbium ions, but also their site symmetry and surrounding in the structure of the thin optical layer have important impact on the thought photoluminescence properties, i.e. on the intensity and width of the 1535 nm emission bands. However, it has not been yet made clear why also various crystallographic cuts of the lithium niobate make such differences of the photoluminescence behaviour. Results presented in this paper showed that the RBS and RBS/channeling are efficient tools to follow motions of the implanted ions both during the implantation and during the post-implantation annealing. The measurements done in thin erbium implanted surface layers in different crystallographic lithium niobate cuts proved that the migration of the Er ions through the LN structure in the Y_{\perp} cut is the best because of the lower ability of the recovery, i.e. the worsened migration of defects through the structure of this cut. We suppose that the recovery of the interface between the modified and the non-modified LN structure decreased the mobility of the Er implanted particles because of the migration of the introduced defects.

Acknowledgements

The research has been supported by the LC06041, 106/09/0125 and student grant 101/08/9001 research programs. The implantation experiment was conducted within the Research Infrastructures Transnational Access (RITA), Contract No. 025646.

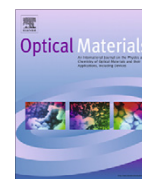
References

- [1] A.J. Kenyon, Prog. Quant. Electron. 26 (2002) 225.
- [2] A. Polman, J. Appl. Phys. 82 (1997) 1.
- [3] L. Tsonev, Opt. Mater. 30 (2008) 892.
- [4] K.K. Wong, Properties of Lithium Niobate, INSPEC, London, 2002.
- [5] L. Arizmendi, Phys. Status Solidi A 201 (2004) 253.
- [6] M. Rahmani, L.H. Abu-Hassan, P.D. Townsend, I.H. Wilson, G.L. Destefanis, Nucl. Instrum. Meth. B 32 (1988) 56.
- [7] A. Kling, J.C. Soares, M.F. da Silva, Nucl. Instrum. Meth. B 141 (1998) 268.
- [8] S. Jetschke, H. Karge, K. Hehl, Phys. Status Solidi A 77 (1983) 207.
- [9] A. Meldrum, L.A. Boatner, W.J. Weber, R.C. Ewing, J. Nucl. Mater. 300 (2002) 242.
- [10] O.A. Plaksin, Y. Takeda, H. Amekura, N. Umeda, K. Kono, N. Okubo, N. Kishimoto, Appl. Surf. Sci. 241 (2005) 213–217.
- [11] B. Svecova, P. Nekvindova, A. Mackova, J. Oswald, J. Vacik, R. Grotzschel, J. Spirkova, Nucl. Instrum. Meth. B 267 (2009) 1332.
- [12] J. Saarihahti, E. Rauhala, Nucl. Instrum. Meth. B 64 (1994) 734.
- [13] <<http://www.srim.org>>.
- [14] L.C. Feldmann, J.W. Mayer, S.T. Picraux, Material Analysis by Ion Channelling, Academic Press, New York, 1982.
- [15] G. Kuri, G. Materlik, V. Hagen, R. Wiesendanger, Appl. Phys. A 73 (2001) 265.
- [16] C. Mignotte, Appl. Surf. Sci. 185 (2001) 11.
- [17] C. Mignotte, Nucl. Instrum. Meth. B 187 (2002) 95.



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Optical Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/optmat

Erbium ion implantation into different crystallographic cuts of lithium niobate

P. Nekvindova^{a,*}, B. Svecova^a, J. Cajzl^a, A. Mackova^{b,c}, P. Malinsky^{b,c}, J. Oswald^d, A. Kolitsch^e, J. Spirkova^a^a Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Institute of Chemical Technology, Technická 5, 166 28 Prague, Czech Republic^b Nuclear Physics Institute, Academy of Sciences of the Czech Republic, v.v.i., 250 68 Rez, Czech Republic^c Department of Physics, Faculty of Science, J. E. Purkinje University, Ceske mladeze 8, 400 96 Usti nad Labem, Czech Republic^d Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, v.v.i., Cukrovarnicka 10, 162 53 Prague, Czech Republic^e Helmholtz-Zentrum Dresden Rossendorf, 01314 Dresden, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 June 2011

Received in revised form 20 September 2011

Accepted 21 September 2011

Available online 15 November 2011

Keywords:

Lithium niobate

Erbium

Ion implantation

Luminescence

ABSTRACT

Single crystals like lithium niobate are frequently doped with optically active rare-earth or transition-metal ions for a variety of applications in optical devices such as solid-state lasers, amplifiers or sensors. To exploit the potential of the Er:LiNbO₃, one must ensure high intensity of the 1.5 μm luminescence as an inevitable prerequisite. One of the important factors influencing the luminescence properties of a lasing ion is the crystal field of the surrounding, which is inevitably determined by the crystal structure of the pertinent material. From that point it is clear that it cannot be easy to affect the resulting luminescence properties – intensity or position of the luminescence band – without changing the structure of the substrate. However, there is a possibility to utilise a potential of the ion implantation of the lasing ions, optionally accompanied with a sensitising one, that can, besides the doping, also modify the structure of the treated area of the crystal. This effect can be eventually enhanced by a post-implantation annealing that may help to recover the damaged structure and hence to improve the desired luminescence.

In this paper we are going to report on our experiments with ion-implantation technique followed with subsequent annealing could be a useful way to influence the crystal field of LN. Optically active Er:LiNbO₃ layers were fabricated by medium energy implantation under various experimental conditions. The Er³⁺ ions were implanted at energies of 330 and 500 keV with fluences ranging from 1.0×10^{15} to 1.0×10^{16} ion cm⁻² into LiNbO₃ single-crystal cuts of both common and special orientations. The as-implanted samples were annealed in air and oxygen at two different temperatures (350 and 600 °C) for 5 h. The depth concentration profiles of the implanted erbium were measured by Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) using 2 MeV He⁺ ions. The photoluminescence spectra of the samples were measured to determine the emission of 1.5 μm.

It has been shown that the projected range *R_p* of the implanted erbium depends on the beam energies of implantation. The concentration of the implanted erbium corresponds well with the fluence and is similar in all of the cuts of lithium niobate used. What was different were the intensities of the 1.5 μm luminescence bands not only before and after the annealing but also in various types of the crystal cuts. The cut perpendicular to the cleavage plane (10–14) exhibited the best luminescence properties for all of the experimental conditions used. In order to study the damage introduced by the implantation process, the influence of the annealing procedure on the recovery of the host lattice was examined by RBS/channelling. The RBS/channelling method serves to determine the disorder density in the as-implanted surface layer.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Because of its unique properties, lithium niobate continues to be used as an advanced material in the photonics field [1–3]. Its outstanding properties of the single-crystalline lithium niobate allow

modulating and simultaneously also amplifying optical radiation. But actually single crystalline lithium niobate is in fact a congruent crystal and the real ratio of lithium to niobium is not 1:1 as one would expect, but about 6% of lithium is missing. This fact allows for its easy doping with for instance magnesium but also in our case with laser-active ions such as erbium [4,5]. Erbium ions are currently used in telecommunication systems, because electrons overlapping between energy levels $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (1450–1650 nm) are

* Corresponding author.

E-mail address: pavla.nekvindova@vscht.cz (P. Nekvindova).

able to produce an emission just in the third telecommunication window. The significant loss of optical gain at the wavelength causes the green upconversion at energy levels $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (cca 520 nm), $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (cca 550 nm) and $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (660 nm) [6]. Generally in the crystalline materials, the above-mentioned resulting luminescence properties could be strongly affected by the crystal-field surroundings of the lasing atoms. Used technologies as well as eventual sensitizers can change the crystal field surroundings of the lasing atoms [7–9] and thus increase the luminescence by 1.5 μm luminescence as well as decrease the undesirable upconversion in the UV–VIS.

Currently, it is possible to say that the research of erbium-doped lithium niobate (Er:LN) progresses in several directions. The development of functional optical thin-layer amplifiers is now one of the main streams. Many technologies have been developed to dope lithium niobate with erbium. These methods can be divided into bulk and thin-film doping. Erbium bulk doping occurs directly during the crystal pulling. A rather small amount of erbium ions (about 0.5 mol. %) was usually doped into crystal, which places relatively heavy demands on the well-quality-crystal fabrication. The combination of bulk doping with the waveguide preparation by titanium in-diffusion led to the fabrication of a functional laser amplifier, and up until today several integrated optical devices have been constructed [10,11].

It has been known that thin film layers or waveguides have many advantages over their bulk-doped alternatives; the main advantages are lower pump powers in the case of the waveguide form. There are a number of technologies to prepare erbium-containing thin layers, which could be divided into incorporation (ion-implantation, thermal-diffusion) and deposition methods (sol/gel method, PLD technique) [12–16].

Despite the fact that ion-implantation technique offers great versatility in how to affect the luminescence spectra by many sensitizers, its potentialities have not been extensively studied yet. This is mainly because of significant damage introduced into the crystal structure during implantation and the necessity of subsequent (post-implantation) annealing. It has been found that a suitable annealing temperature for the structure recovery lies between 500 and 1000 °C [17,18]. It could be assumed that the knowledge of consequences of annealing of different LN cuts will lead to better understanding of the processes that results in changing of the intensity of the luminescence and how they could be utilised to increase the thought luminescence properties of erbium doped into LN.

Our group has recently addressed detailed studies of the possibility of the diffusion of erbium ions from a melt of erbium-salt into the LN substrate surface [19,20]. During the research, it became clear that different crystallographic cuts of LN absorb different amounts of erbium ions from the doping melt. We have paid some attention to that problem and found that the largest amount of erbium as well as the strongest 1.5 μm luminescence intensity was found in the special LN cut $\langle 10\text{--}14 \rangle$ which we call the Y_{\perp} perpendicular and have marked as Y_{\perp} . It is the one that is perpendicular to the cleavage plane of the LN crystal.

Here, we will focus on a systematic study of the ion implantation of erbium into various crystallographic cuts of LN. The main problem is whether the importance of crystallographic orientation of the crystal cuts is valid only when the diffusion technique is applied or if it has general validity.

2. Experiments

In this study, various LiNbO_3 cuts have been used (synthesised by the Czochralski method in Crytur Turnov, Czech Republic), namely the commonly used X cuts $\langle 11\text{--}20 \rangle$, Z cuts $\langle 0001 \rangle$ and specially designed Y cuts, i.e. 'parallel' Y_{\parallel} $\langle 01\text{--}12 \rangle$ and 'perpendicular' Y_{\perp} $\langle 10\text{--}14 \rangle$ to the cleavage plane. Thoroughly pre-cleaned LiNbO_3

wafers were implanted with an energy of 330 keV and 500 keV Er ions, 7° off-axis to avoid channelling. The ion fluence of 1.0×10^{15} , 2.5×10^{15} and 1.0×10^{16} ion cm^{-2} was used. The implantations were performed using a 500 kV implanter in the Helmholtz-Zentrum Dresden Rossendorf, Germany. The beam was scanned through an aperture of usually $1 \times 1 \text{ cm}^2$, resulting in a beam current density of typically $0.25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ on the target. For the recovery of the structure, the as-implanted samples were annealed for 5 h at 350 °C in air or for the same time in oxygen at 600 °C.

The concentration profiles of the incorporated erbium ions were studied by Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) in the Nuclear Physics Institute in Rez, Czech Republic. The analysis was performed on a Tandetron 4130 MC accelerator using a 2.0 MeV He^+ ion beam. He^+ ions backscattered at a laboratory angle of 170° were detected.

The collected data were evaluated and transformed into concentration depth profiles using the GISA 3 computer code [21]. In order to study the damages introduced by the implantation process, the influence of the annealing procedure on the recovery of the host lattice was examined by RBS/channelling measurements using a 1.7 MeV He^+ beam from the Van de Graaff accelerator in the Helmholtz-Zentrum Dresden Rossendorf, Germany.

The photoluminescence spectra of the implanted samples were collected within the range of 1440–1600 nm at room temperature. A pulse semiconductor laser POL 4300 emitting at 980 nm was used for the excitation of the electrons. The luminescence radiation was detected by a two-step-cooled Ge detector J16 (Teledyne Judson Technologies). To scoop specific wavelengths, a double monochromator SDL-1 (LOMO) was used. For the evaluation, all of the luminescence spectra were transformed to the base level and after abstraction of the baseline the normalisation was performed with the help of reference samples.

3. Results

The ion implantation was performed under different conditions mentioned above into all the LN cuts. The as-implanted samples were annealed at two different temperatures, namely 350 °C and 600 °C. The possible migration of lithium through the structure was assumed to occur already at the lower temperature, and recrystallisation of the damaged LN structure was expected to take place at the higher temperature [22]. The subsurface layers in LN enriched by Er were prepared in this way, with the Er concentration maximum being about 1 at.%, achieved in the case of the implantation fluence of 1.0×10^{16} ion cm^{-2} . The maximum of the Er concentration was detected at the depth of 70–90 nm depending on the LN cut. The main attention was paid to the luminescence spectra measured around 1530 nm. Between the particular fabrication steps, the concentration-depth profiles of erbium were checked by the RBS method. All of the annealed samples were also analysed by the RBS/channelling method to determine the changes in the crystal structure.

3.1. Luminescence

The luminescence spectra were measured in the range of 1440 and 1600 nm in all of the prepared samples; the measurement was performed between every fabrication step. In Fig. 1, the annealing effect on the luminescence intensity of the peak at 1530 nm is demonstrated for the Z -cut sample, where the erbium ions were implanted under the following conditions: 330 keV and 1.0×10^{16} ion cm^{-2} . In Fig. 1a, no luminescence at 1530 nm was found in any of the as-implanted samples, and similar behaviour was found with all of the LN cuts implanted at lower ion fluences, i.e. for 1.0×10^{15} ion cm^{-2} and 2.5×10^{15} ion cm^{-2} . The positive effect of post-implantation annealing at a luminescence intensity of the 1530 nm peak is shown

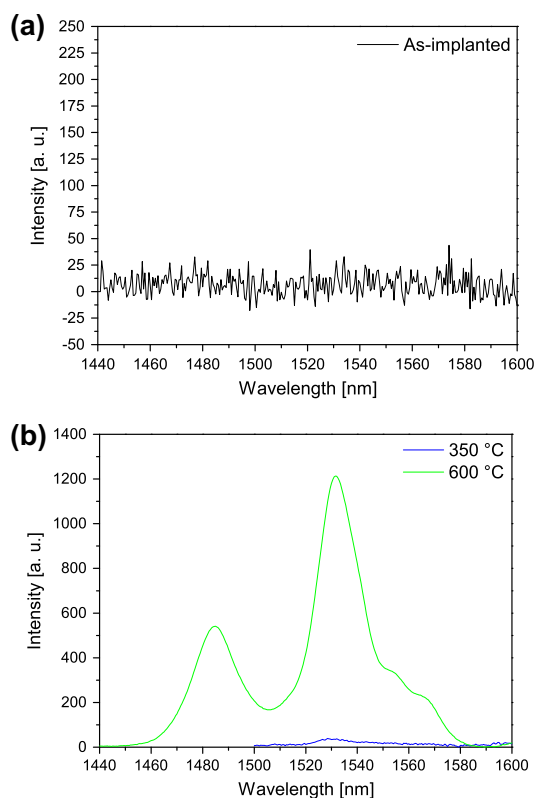


Fig. 1. The influence of the annealing temperature on the 1.5 μm luminescence spectra in the Z-cut of LN implanted with erbium ($1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ and 330 keV) and annealed at 350 and 600 °C.

in Fig. 1b. It is obvious that a noticeable luminescence peak at 1530 nm was observed at an annealing temperature of 350 °C and the differences between the various LN cuts became clearly visible [23]. A significant increase of the luminescence intensity at 1530 nm occurred after annealing at 600 °C. Moreover, in Fig. 1b another strong luminescence peak at 1485 nm appeared after annealing at 600 °C, and such peaks are visible in all of the collected spectra. The intensities of those peaks follow a trend similar to the peak at 1530 nm according to the experimental conditions. Our results have confirmed the well-known fact about the positive effect of annealing at the luminescence intensity of 1530 nm of the ion-implanted layers [17].

Thanks to this significant increase of the luminescence intensity, the results of the particular ion-implantation conditions could be compared. In Fig. 2, the luminescence intensities of the annealed Z-cuts samples are compared for different ion fluences (see Fig. 2a) as well as for different ion-beam energies (see Fig. 2b). If we compared the intensity of the luminescence around 1530 nm of the samples implanted with different fluences (the beam energy is still the same, i.e. 330 keV) and annealed at 600 °C, the result is not surprising. As expected, with the higher ion fluence used, the higher luminescence intensity appeared at 1530 nm (Fig. 2a).

If one compares the luminescence spectra of the annealed samples implanted at different energies, the results are far less predictable. Although the same fluences have been used ($1.0 \times 10^{15} \text{ ion cm}^{-2}$), the luminescence intensity is higher when higher energy was used for the implantation (Fig. 2b), despite the fact that the integrated amount of erbium should be the same according to the ion fluence.

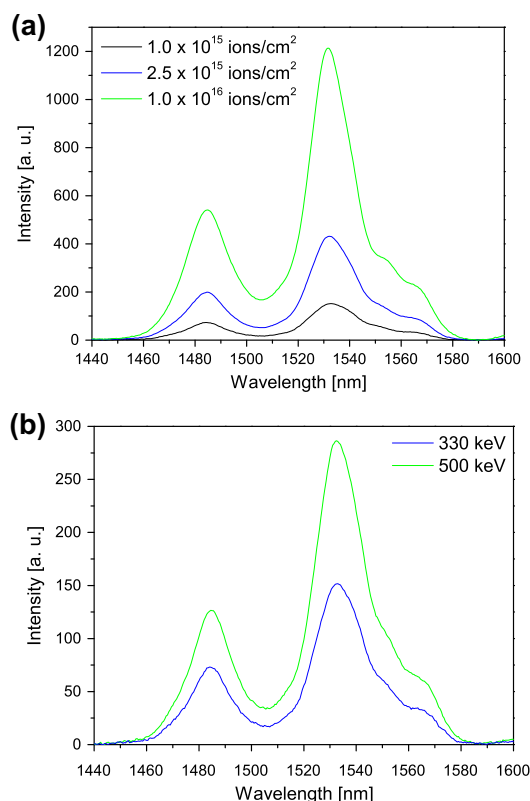


Fig. 2. The influence of the implantation conditions – energy and fluence – on the 1.5 μm luminescence spectra in the Z-cut of LN implanted with erbium and annealed at 600 °C.

In Fig. 3 the effect of the LN crystallographic orientation facing the ion beam on the consequent luminescence spectra is shown for the optical layers fabricated under the same conditions. Principally, the results for two different ion fluences are presented: 330 keV and $1.0 \times 10^{15} \text{ ion cm}^{-2}$ (Fig. 3a) and 330 keV and $1.0 \times 10^{16} \text{ ion cm}^{-2}$ (Fig. 3b). After comparing the intensities in particular cuts, it became apparent that luminescence intensity is always the highest in the Y_{\perp} cut, which is perpendicular to the LN cleavage plane. Major differences between the cuts were observed in the samples implanted using lower fluences (i.e. $1.0 \times 10^{15} \text{ ion cm}^{-2}$ and $2.5 \times 10^{15} \text{ ion cm}^{-2}$).

Generally, it is possible to say that the luminescence intensity around 1530 nm in the Er:LN layers fabricated by ion implantation was significantly affected:

- (i) by post-implantation annealing – clearly visible luminescence peaks appeared after annealing at 600 °C,
- (ii) by conditions of the ion implantation process, both fluence and ion-beam energy, and
- (iii) by the crystallographic orientation of the single-crystal facing to the ion beam. The best intensity of the luminescence was found in the Y_{\perp} cut (10–14) of LN implanted with higher energy (330 keV) as well as with higher fluence ($1.0 \times 10^{16} \text{ ion cm}^{-2}$), which was annealed at 600 °C.

3.2. Erbium depth concentration profiles

The erbium concentration depth profiles and its changes after post-implantation annealing were measured by the RBS method

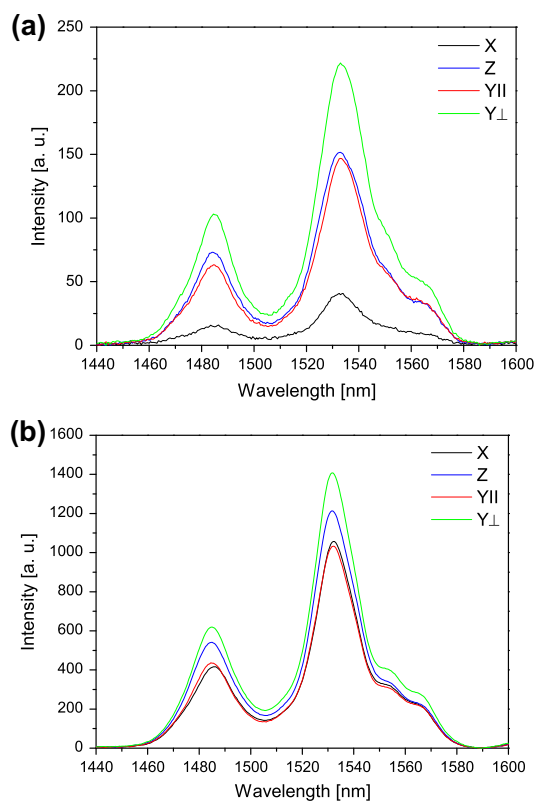


Fig. 3. The comparison of the 1.5 μm luminescence spectra in various cuts of LN implanted with erbium at a fluence: (a) $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ and (b) $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$, energy: 330 keV and annealed at 600 °C.

for all of the prepared samples, namely between every single fabrication step. The statistical distribution of the implanted ions in the as-implanted samples could be described by a Gaussian function, and all of the depth profiles of the as-implanted samples were smoothed in this way. Although the shapes of the erbium depth concentration profiles changed after annealing, the Gaussian function could be applied at most of erbium depth concentration profiles despite the fact that the depth profiles of the annealed samples changed. For some samples (bearing an ^a in Table 1), two concentration maximums appeared after the annealing, as a consequence of which the Gaussian function cannot be applied. The effect was mainly found in the layers implanted with a fluence of $2.5 \times 10^{15} \text{ion cm}^{-2}$.

For all of the Gaussian functions, the maximum concentration depths, i.e. projected range (R_p) with range straggling (ΔR_p), as well as the value of the maximum concentration (H) and maximal integrated amount (I), were evaluated. Table 1 shows the parameter values mentioned above for the measured Er:LN layers depending on the experimental conditions.

3.2.1. As-implanted samples

For Er^+ implantation into LN at 330 keV, the concentration profiles calculated by SRIM 2008 simulation have the following parameters: the R_p value is 70 nm and the ΔR_p value is 22 nm (see [23,24]). Table 1 shows that the results detected in our experiments correspond well with the simulation: the average value of $R_p = 77$ nm. If we compare the observed R_p values in Table 1 for the as-implanted (not-annealed) samples, it becomes clear that, generally, the projected range R_p is larger for particles implanted

with lower fluences. Comparing the value of the projected range for various cuts, very small differences have been found. The ΔR_p values in RBS measured profiles are slightly higher than the values obtained by a SRIM 2008 simulation, and neither the fluence nor the LN crystallographic cut used have affected the value. With the increasing ion-implantation fluence, the damage of the subsurface layer increases and causes lower ion-penetration depth in the crystalline material. This phenomenon has been observed in our case, where the depth of the incorporated ions R_p is the decreasing function of the implantation fluence. The SRIM 2008 simulation [25] does not take into account the crystalline structure in the different implanted cuts and the growing number of disordered atoms during the high fluence implantation, so a small deviation of the concentration maximum depth in comparison to the simulated projected range could be expected. The real energetic straggling of ions penetrating matter is higher owing to the energy deviations caused by the damage of crystalline structure, which is developed simultaneously with the implantation as was observed elsewhere [26].

From Table 1, it clearly arises that the maximal concentration values (H) increase in proportion to the implanted erbium fluence in the range from 0.25 at.% (for $1.0 \times 10^{15} \text{ion cm}^{-2}$) to 1.05 at.% (for $1.0 \times 10^{16} \text{ion cm}^{-2}$). A similar trend was found for the value of the integrated erbium amount (I). The amount of the implanted erbium increases according to the increased ion-implantation fluence used so that the integral amount in proportion to the fluence increased from $1.22 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ (for $1.0 \times 10^{15} \text{ion cm}^{-2}$) to $5.92 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ (for $1.0 \times 10^{16} \text{ion cm}^{-2}$). Determining the integral amount for the lowest fluence $1.0 \times 10^{15} \text{ion cm}^{-2}$ should take into account the higher uncertainty because of the implantation fluences close to the detection limit of the RBS.

Neither the maximal concentration value H nor the integral amount value I depends on the crystallographic orientation of LN.

3.2.2. As-annealed samples (350 °C)

The noticeable changes of erbium depth concentration profiles occurring after post-implantation annealing at 350 °C are shown in Table 1, which also demonstrates a significant shift of the Gaussian maximum R_p deeper into the substrate. This shift is more evident when the lower fluence $1.0 \times 10^{15} \text{ion cm}^{-2}$ is used.

In this case, it is interesting to compare the values of the erbium concentration maximum H before and after annealing at 350 °C (see Table 1). As expected, the erbium concentration maximum H decreased while the concentration profile became broader only for lower fluences (i.e. $1.0 \times 10^{15} \text{ion cm}^{-2}$ and $2.5 \times 10^{15} \text{ion cm}^{-2}$). On the contrary, for higher fluences $1.0 \times 10^{16} \text{ion cm}^{-2}$, the erbium concentration maximum increased and all of the curves characterising the concentration profiles shifted deeply into the substrate. The behaviour of the erbium depth concentration profiles during annealing is also shown for the Z cuts of LN in Fig. 4. From the comparison of three erbium concentration profiles diverging at the annealing temperature used for fluences of $1.0 \times 10^{16} \text{ion cm}^{-2}$ (Fig. 4a) and $1.0 \times 10^{15} \text{ion cm}^{-2}$ (Fig. 4b), it is obvious that the shapes of the profiles differed substantially with the fluence of ion implantation. To this point, the changes of erbium concentration profiles are similar for all of the LN cuts.

However, the influence of the crystallographic orientation to the structure recovery as well as to the erbium ions moving through the crystal structure became more profound after annealing at 350 °C. As Table 1 shows, there are different changes of erbium depth concentration profiles shapes depending on the pertinent crystallographic orientation of the LN cut. For the samples implanted with lower fluence (i.e. $1.0 \times 10^{15} \text{ion cm}^{-2}$), it seems that smaller changes of concentration profiles were found with the Z cut while more significant ones were always associated

KAPITOLA 7. SOUBOR PUBLIKACÍ

656

P. Nekvindova et al. / Optical Materials 34 (2012) 652–659

Table 1

The characteristic value (projected range R_p , range straggling ΔR_p , maximum concentration H , integrated amount I) of the erbium depth concentration profile determined by the RBS in various crystallographic orientations of LN as well as for different annealing temperatures.

LN cut	Fluence 1.0×10^{15} ion cm^{-2}				Fluence 2.5×10^{15} ion cm^{-2}				Fluence 1.0×10^{16} ion cm^{-2}			
	R_p [nm]	ΔR_p [nm]	H [at.%]	I [10^{15} cm^{-2}]	R_p [nm]	ΔR_p [nm]	H [at.%]	I [10^{15} cm^{-2}]	R_p [nm]	ΔR_p [nm]	H [at.%]	I [10^{15} cm^{-2}]
X cut	84	42.0	0.25	1.53	74	30.0	0.31	2.63	76	25.5	0.98	5.3 ^b
X cut 350 °C	88	46.3	0.20	1.66	80 ^a	31.7	0.26	2.50	81	31.5	1.05	6.10
X cut 600 °C	63	27.5	0.11	1.46	69	21.1	0.08 ^c	2.37	–	–	–	5.92
Z cut	81	27.5	0.27	1.40	75	28.0	0.31	2.36	74	28.5	0.99	5.0 ^b
Z cut 350 °C	95	41.1	0.18	1.59	76	30.2	0.23	2.29	79	24.7	1.12	5.68
Z cut 600 °C	61	36.9	0.14	1.37	74	28.1	0.28	2.74	69	25.6	0.92	6.23
Y_{II} cut	80	28.0	0.26	1.22	72	25.5	0.22	1.58	73	27.0	0.96	5.40 ^b
Y_{II} cut 350 °C	88	46.3	0.15	1.52	76	22.8	0.25	1.27	79	24.5	1.16	5.69
Y_{II} cut 600 °C	66	35.2	0.17	1.55	72	24.0	0.26	2.00	69	25.2	0.69	6.69
Y_{\perp} cut	80	29.5	0.26	1.46	75	24.6	0.34	2.20	72	27.5	1.05	5.22 ^b
Y_{\perp} cut 350 °C	90	58.0	0.17	1.63	74	18.7	0.33	1.13	79	29.2	1.04	5.49
Y_{\perp} cut 600 °C	71	31.2	0.19	1.68	69	21.1	0.13 ^c	2.38	–	–	–	7.04

^a The profile has two peaks here, it is thus difficult to set the maximum concentration depth.

^b Undervalued integrals.

^c Depth concentration profiles are likely to be diffused.

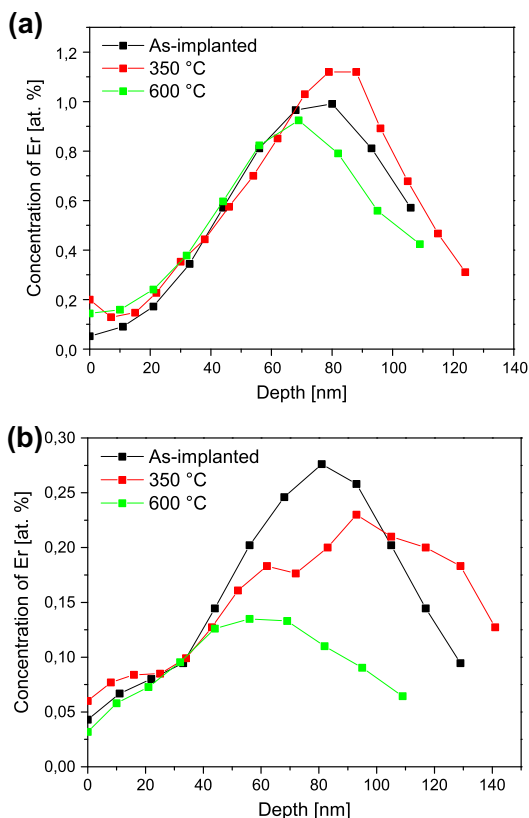


Fig. 4. The erbium depth concentration profile changes caused by annealing at different temperatures in the Z-cut of LN for various fluences of ion implantation (a) 1×10^{16} cm^{-2} (b) 1×10^{15} cm^{-2} .

with the Y_{\perp} cut. These findings have already been reported in more detail in our paper [24].

3.2.3. As-annealed samples (600 °C)

After a very positive effect of annealing on the luminescence at 1530 nm had been proved, all of the implanted samples were

annealed at 600 °C. According [22], the re-crystallisation of the damaged structure could be assumed at this temperature. The changes of the erbium depth concentration profiles are shown at the Table 1, and for Z cut also in Fig. 4. Significant changes were above all registered at the R_p and H values. A decrease of concentration maximum H and a shift of R_p value to the depth and extension of concentration profiles are evident for all of the cuts as well as for all ion implantation conditions (see Table 1). As mentioned above, the shift of Er maximum concentration H towards the surface of the substrates after annealing was observed. The shift of concentration is more pronounced for the lower implantation fluences (i.e. 1.0×10^{15} ion cm^{-2}) and less pronounced for the fluence 1.0×10^{16} ion cm^{-2} (see also Fig. 4). The R_p value obtained from the concentration depth profiles of as-annealed samples at 600 °C implanted at the lower fluence was extracted with higher uncertainty owing to the depth profiles, where the maximum concentration decreases with the increasing annealing temperature close to the detection limit of the RBS analysis and becomes insignificant in some cases.

If we focused on the substrate crystallographic orientation effect, small, though clearly visible, effects could be noticed. During annealing, the more significant erbium depth concentration profiles shift to the surface was found in the X cut (about 21 nm), while in the Y_{\perp} cut the difference in R_p values is only 9 nm.

The results mentioned above have described the changes of the erbium concentration profile caused by post-implantation annealing in detail. It was proved that:

- (i) erbium does not escape from structure of the LN single-crystal during annealing, it moves in every direction inside the substrate;
- (ii) annealing at 350 °C does not cause any dramatic changes of the erbium depth concentration profiles; more profound changes did not occur until the annealing temperature was increased to 600 °C;
- (iii) migration of erbium through the structure during the annealing is strongly influenced with both applied ion fluence and annealing temperature; setting of those two parameters determines the resultant state of the implanted thin layer;
- (iv) from Table 1, it is obvious that using low ion fluences strongly shifts the projected range (R_p value) towards the surface and the maximal concentrations of erbium (H value) after the annealing are lower while higher fluences do not

practically change the R_p values, but the H value decreased and the concentration profile became broader only after annealing at higher temperatures.

3.3. Structure recovery

The luminescence of erbium in the LN structure is affected not only by its concentration, but, even more importantly, by its locations and surroundings. To estimate the extent of that effect, the RBS/channelling spectra were measured with a special aim of recording the changes occurring during the annealing in the structure of the crystal. The main attention was paid to the crystal structure reconstruction ability in various LN cuts.

The study of structure damage and its recovery during annealing at 350 °C has been described in our previous papers [23,24]. The RBS/channelling analysis shows that after the implantation for all of the fluences a modified layer appeared. The thickness of the modified layer corresponded to the Er implanted region and slightly differed for the various cuts. The amount of the disordered atoms in the modified layer is 100% and the implanted layer became amorphous. With increasing fluence, we observed a slight deepening of the modified layer, the difference between the samples implanted using 2.5×10^{15} ion cm^{-2} and 1.0×10^{15} ion cm^{-2} was not so pronounced as compared with the samples implanted using 1.0×10^{16} ion cm^{-2} fluence. Furthermore, in [23,24] it was shown that annealing at 350 °C caused slight restoration of the samples exhibited as a decrease of the modified layer thickness. Even though the differences in the RBS/channelling spectra were not so pronounced, we could observe that for all of the fluences the recovery after the annealing procedure was mostly significant in the Z cut, unlike in both Y cuts. We can see the shallower modified layer appearing after annealing at 350 °C, which can be connected with the recovery at the interface of the implanted and un-implanted layer. The amount of disordered atoms, which are placed off their original position in the crystalline structure in the implanted region, does not change.

However, very significant changes in the crystal structure were found after annealing at 600 °C. The comparison of the RBS/channelling spectra for various annealing temperatures is shown for the Z cut in Fig. 5. Similar trends were found in all of the studied crystallographic cuts. Contrary to the annealing at 350 °C, the amount of disordered atoms decreased after annealing at 600 °C from 100% to 17% in Z cut, 76% in Y_{\perp} cut, 93% in Y_{\parallel} cut and in 71% in X cut (see Fig. 6) for the samples implanted using 2.5×10^{15} ion cm^{-2} . Comparing the Er integral amount in the aligned and random direction did not show any differences between the samples annealed at 350 °C and the as-implanted

samples. The number of Er atoms aligned along the z axis in the annealed samples at 600 °C is lowered to 20%, while that along the x, y parallel and y perpendicular is lowered to 54%, 88% and 58%, respectively, as compared to the Er amount viewed in the random direction. This effect could be explained in terms of the movement of Er atoms into substitution positions along the z axis.

The mentioned results allowed the team to assume that the mechanism of the various LN cuts recovery is different; the same is true for erbium migration through the crystal structure. The results could be summarised as follows:

- (i) the crucial factor for recovering damaged crystal structure is a choice of the temperature of the post-implantation annealing;
- (ii) the recovery of crystal structure preferably occurs along the z axis, i.e. in the Z cut of LN. For all of the other investigated cuts, a slower reconstruction of the crystal structure was found.

4. Discussion

From our results, the question arises of what the key factor for the erbium luminescence at 1530 nm is. Evidently, it is not the amount of the implanted ions only. The ion implantation performed with higher energy through the same fluence results in the formation of a layer containing an equal number of erbium ions but found in greater depths with a smaller variation of their distribution (thinner layer); despite this, however, the luminescence is stronger. In our case, those differences are not so distinguished, because of the vicinity of both implantation energies (330 and 500 keV). It seems that the surroundings of the erbium ions are whatever matters, and then it stands that with the increasing energy of the doping the damage of the implanted layers is smaller than that of the layer above it (i.e. of the one which the implanted ions flies through). In the area of incidence of the slowed-down ions, the extent of the damage is similar. This perception would provide a good explanation of the luminescence intensity increasing when using equal fluences but higher energies of ion implantation.

Bearing in mind the above-mentioned facts and our previously acquired findings, we may start to discuss the causation of the significantly stronger luminescence always found in the substrate cut perpendicular to the cleavage plane of the crystal. The most simple explanation would be based on the fact that in the Y_{\perp} cut the concentration of erbium ions is at the higher end and therefore also the intensity of the luminescence band would be higher, according to our findings reported in [19,22]. However, this is not the case of the ion implantation where the amounts of the doping ions are always the same, as can be confirmed by the RBS erbium depth concentration profiles. The reason for the fact mentioned must be then sought in something else, and the surrounding of the erbium ions is probably whatever matters the most. The results of the experiments when the erbium ions were implanted into crystallographically different cuts (commonly used as well as specially prepared ones) using various fluences (i.e. the structure of the formed layers exhibited various extents of damage) and the as-implanted samples were then annealed at various temperatures, which would offer the explanation as follows.

The origin of the different luminescence is the different mechanism of the recovery of the damaged implanted structure in the LN wafers. The migration of erbium in the course of annealing is affected first of all by the degree of the damage of the structure and then by the annealing temperature applied. Using the implantation fluence 1.0×10^{15} ion cm^{-2} , one can expect only point defects, possibly the formation of a quasi-amorphous layer, which makes the subsequent recovery more vulnerable to the influence

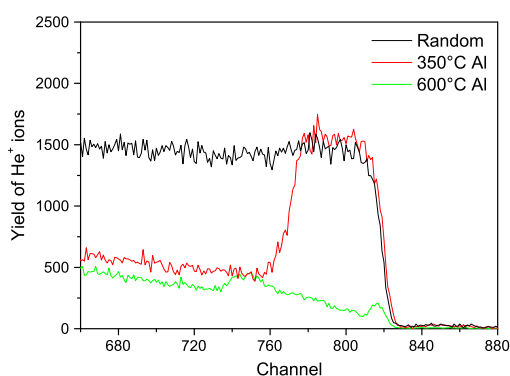


Fig. 5. The RBS channelling spectra in Z-cut of LN implanted with erbium (1.0×10^{15} ion cm^{-2} , 330 keV) and annealed at different temperatures.

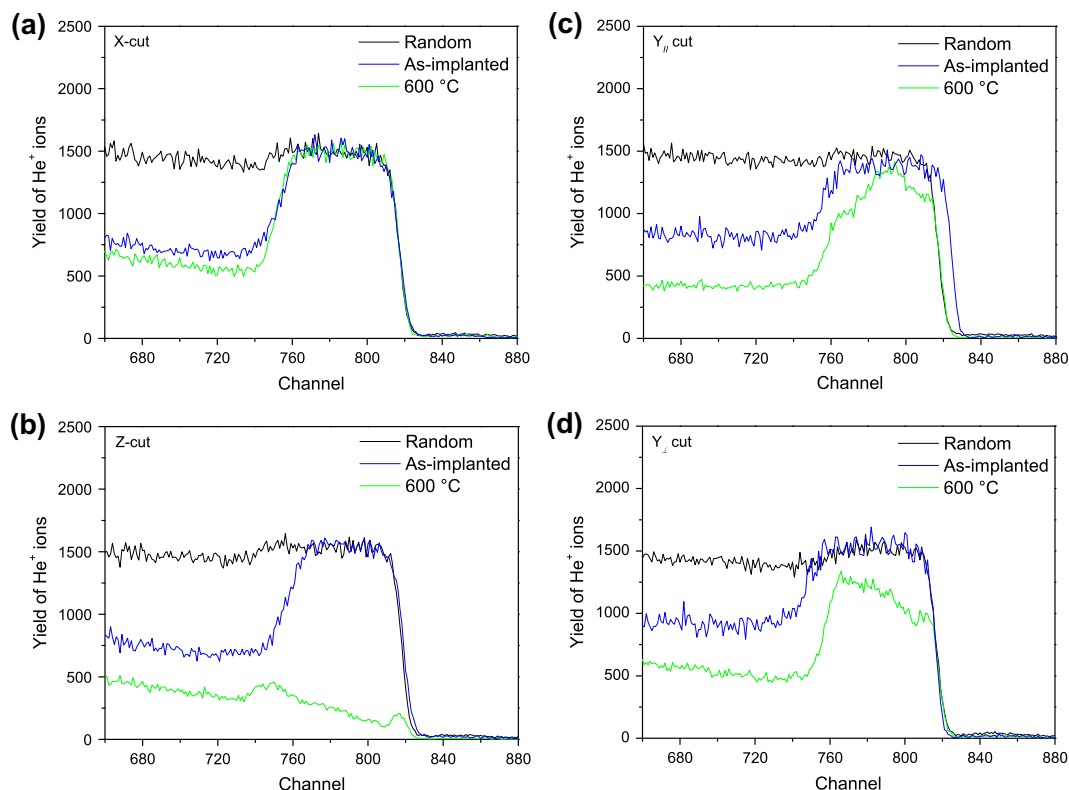


Fig. 6. The RBS channelling spectra in various cuts of LN implanted with erbium ($2.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, 330 keV) and annealed at 600 °C (a) X-cut (b) Z-cut (c) $Y_{||}$ cut (d) Y_{\perp} cut.

of the diffusion of the defects [27]. This effect becomes more pronounced at 350 °C, when the H value (i.e. the maximum concentration of erbium) in the erbium depth concentration profiles lowers and the shape of the profiles broadens. The most evident change of the RBS concentration profile was found with the Y_{\perp} cut, which can be explained (regarding our previous experience) on the basis of the rapid diffusion of erbium through cleavage plane of the crystal. Using a higher annealing temperature (600 °C) makes the overall re-crystallisation easier, and it applies especially for the z axis, where the structure of the crystal – according to the channelling RBS spectra – resembles the most the virgin one, which is why the luminescence in this cut is after the annealing at 600 °C only slightly weaker than in the Y_{\perp} cut. In the latter, the recovery at 600 °C is slower despite the luminescence being rather strong, probably because the erbium ions have been already settled in the C_{3v} sites.

After applying the fluence of $1.0 \times 10^{16} \text{ ion cm}^{-2}$, the structure becomes totally damaged, evidence of which is the ostensible depletion of lithium [23]; particularly in the Y_{\perp} cut, that effect was the most pronounced. However, during the recovery, the structure of the cuts evidently plays a much smaller role, as the intensities of the luminescence of the particular cuts are similar. The extent of the damage and the effect of the post-implantation annealing very likely also influenced the possibility of the clustering of erbium ions as well as the structure of their neighbourhood. The hypothesis is confirmed by the fact that the obtained RBS erbium depth concentration profiles are very similar for all of the cuts. Moreover, after annealing at 350 °C, a slight increase of the erbium concentration was noted. Subsequently, those differences are reflected in the differing intensity of the luminescence of the samples prepared in particular crystallographic cuts using the same conditions.

5. Conclusions

In the paper, a rather complex study of the possibilities of affecting the 1530 nm luminescence of the implanted erbium ions into different crystallographic cuts of lithium niobate is summarised. Erbium was implanted using various implantation conditions and the samples varied by the regimen of the post-implantation annealing. The implanted layers contained at most 1 at.% of erbium, the concentration depth profiles had a Gaussian shape with the maximal depth reaching around 140 nm. The as-implanted layers did not reveal any luminescence properties at 1530 nm, but it dramatically changed after annealing.

It was proved that erbium implantation into LN depends on the specific crystallographic orientation of the sample surface. The best luminescence was always observed in Y_{\perp} ($10\text{--}14$) cuts even when various experimental conditions of preparation were applied. Moreover, corresponding with our previously acquired findings, the results generally demonstrate the important role of the LN cleavage plane. This plane allows the easy movement of erbium ions under all thermal treatments that is thermal diffusion or post-implantation annealing. In such a case, also an easier dissolution of erbium clusters is predictable.

Acknowledgements

We appreciate the grants of the Czech Science Foundation No. P106/10/1477, LC 06041, MSMT 6046137302 and SPIRIT 020.

References

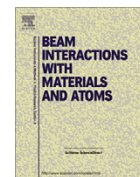
- [1] K.K. Wong, Properties of Lithium Niobate, INSPEC, London, 2002.
- [2] L. Arizmendi, Phys. Stat. Sol. (A) 201 (2004) 253.

- [3] A. Polman, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 1.
- [4] D.L. Zhang, D.C. Wang, E.Y.B. Pun, *J. Appl. Phys. Lett.* 18 (2001) 1205.
- [5] L. Tsonev, *Opt. Mater.* 30 (2008) 892.
- [6] V.G. Babajanyan, *Laser Phys.* 15 (11) (2005).
- [7] M.N. Palatnikov, *J. Crystal. Growth* 291 (2006) 390–397.
- [8] Ai-hua Li, *J. Lum.* 128 (2008) 239–244.
- [9] De-Long Zhang, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 023101.
- [10] C. Becker, *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron* 6 (1) (2000) 101.
- [11] W. Sohler et al., *IEICE Trans. Electron* E88–C (5) (2005) 990.
- [12] C. Buchal et al., *Annu. Rev. Mater. Sci.* 24 (1994) 125.
- [13] C. Mignotte, *Appl. Surf. Sci.* 185 (2001) 11.
- [14] C. Sada et al., *Opt. Mater.* 30 (6) (2008) 892.
- [15] M.P.F. Graca et al., *J. Phys: Condens. Matter* 19 (2007) 016213.
- [16] M. Jelínek, *Laser Phys.* 19 (2) (2009) 265.
- [17] M. Fleuster et al., *J. Appl. Phys.* 75 (1) (1994) 173.
- [18] C. Mignotte, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B* 187 (2002) 95.
- [19] P. Nekvindova et al., *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (8) (2001) 1245.
- [20] P. Nekvindova et al., *J. Mater. Res.* 16 (2) (2001) 333.
- [21] J. Saarihahti, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B* 64 (1994) 734.
- [22] A. Meldrum et al., *J. Nucl. Mater.* 300 (2002) 242.
- [23] B. Svecova et al., *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B* 267 (2009) 1332.
- [24] A. Mackova et al., *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B* 268 (2010) 2042.
- [25] www.srim.org.
- [26] L.C. Feldmann, J.W. Mayer, S.T. Picraux, *Material Analysis by Ion Channelling*, Academic Press, New York, 1982.
- [27] S. Jetschke, H. Karge, K. Hehl, *Phys. Stat. Sol. (A)* 77 (1983) 207.



Contents lists available at ScienceDirect

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B

journal homepage: www.elsevier.com/locate/nimb

Properties of polyimide, polyetheretherketone and polyethyleneterephthalate implanted by Ni ions to high fluences

P. Malinsky^{a,b}, A. Mackova^{a,b,*}, V. Hnatowicz^a, R.I. Khaibullin^c, V.F. Valeev^c, P. Slepicka^d, V. Svorcik^d, M. Slouf^e, V. Perina^a

^a Nuclear Physics Institute, Academy of Sciences of the Czech Republic v.v.i., 250 68 Rez, Czech Republic

^b Department of Physics, Faculty of Science, J.E. Purkinje University, 400 96 Usti nad Labem, Czech Republic

^c Radiation Physics Laboratory, Kazan Physical-Technical Institute, 420029 Kazan, Russia

^d Department of Solid State Engineering, Institute of Chemical Technology, 166 28 Prague, Czech Republic

^e Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, 6 Prague, Czech Republic

ARTICLE INFO

Article history:

Available online 2 February 2011

Keywords:

Ni ion implantation
Polymers
Depth profiles
RBS
TEM
AFM

ABSTRACT

Polyimide (PI), polyetheretherketone (PEEK) and polyethyleneterephthalate (PET) were implanted with 40 keV Ni⁺ ions at RT to the fluences $(0.25\text{--}1.5) \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ at ion current density of $4 \mu\text{A cm}^{-2}$. Then some of the samples were annealed at the temperatures close to the polymer glassy transition temperature. Depth profiles of the Ni atoms in the as implanted and annealed samples were determined by RBS method. The profiles in the as implanted samples agree reasonably with those simulated using TRYDIN code. The implanted Ni atoms tend to aggregate into nano-particles, the size and distribution of which was determined from TEM images. The nano-particle size increases with increasing ion fluence. Subsequent annealing leads to a reduction in the nanoparticle size. The surface morphology of the implanted and annealed samples was studied using AFM. The changes in the polymer sheet resistance of the implanted and annealed samples were measured by standard two-point technique. The sheet resistance decreases with increasing temperature of annealing.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

High-fluence implantation, a unique method of introducing metal species into dielectrics above their solubility limits, offers a useful way of creating metal nanoparticles in polymers. By varying the ion fluence and the ion current, it is possible to control the size and density of the nanoparticles and to form composites with specific optical or magnetic properties. A disadvantage of the ion implantation is the fact that the ion irradiation leads to deep structural and compositional changes in the irradiated polymers [1–4]. The microstructure of the implanted layers depends strongly on the ion fluence and the physico-chemical properties of the implanted atoms. It has been reported that the implanted atoms of reactive metals tend to aggregate and form clusters due to their strong cohesive force [5,6]. The experimental data on polymers implanted with metal ions to very high fluences are rather scarce. The main aim of this study is to obtain new experimental data on the structure of the surface layer of PI, PET and PEEK implanted with Ni ions to high fluences and subsequently annealed.

* Corresponding author at: Nuclear Physics Institute, Academy of Sciences of the Czech Republic v.v.i., 250 68 Rez, Czech Republic. Tel.: +420 266 172 102.

E-mail address: mackova@ujf.cas.cz (A. Mackova).

2. Methods

The foils of PI, PEEK and PET, supplied by Goodfellow, Ltd., with thicknesses of 25, 40, and 50 μm , respectively, were implanted with 40 keV Ni⁺ ions to fluences $(0.25\text{--}1.5) \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ using the ion beam accelerator ILU-3 of the Kazan Physical-Technical Institute. The implantation was performed at RT and at the ion current density of $4 \mu\text{A cm}^{-2}$. The samples implanted to the fluence of $0.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ were subjected to annealing at the temperatures from 50–300 °C, depending on the polymer type. The annealing was performed in air. Glassy transition temperature is 98 °C for PET and 145 °C PEEK, respectively.

The depth profiles of the implanted Ni atoms were determined from the RBS spectra measured with 2.68 MeV He⁺ ions. The primary beam comes at an angle of 75° with respect to the sample surface normal, and a ORTEC ULTRA detector recorded the He⁺ ions scattered at a 170° laboratory scattering angle. The typical beam current was 20 nA. The RBS spectra were evaluated using the GISA [7] code using cross-section data from IBANDL [8]. The surface morphology and roughness were examined by Atomic Force Microscopy (AFM, Digital Instruments CP II Veeco, with silicon P-doped probes RTESPA-CP and a spring constant of 20–80 N/m). All AFM measurements were carried out in the tapping mode in

the ambient atmosphere and at RT. The arithmetic average height parameter (R_a) is defined as the average absolute deviation of the roughness irregularities from the mean line over one sampling length. Root mean square roughness (RMS) represents the standard deviation of the distribution of surface heights [22].

Transmission electron microscopy (TEM) was performed on a TEM microscope JEM 200 CX at an accelerating voltage of 100 kV. Ultrathin cross-sections (about 60 nm) were cut from the centre of the polymer foils, fixed in epoxy resin (Durcupan), transferred to TEM microscopy grids and sputtered with a thin carbon layer.

Sheet resistance of the as-implanted and annealed samples was measured using standard two-point technique with Keithley 487 picoammeter under pressure 10^3 Pa and in the voltage interval 0–500 V.

3. Results and discussion

The depth profiles of the Ni atoms implanted to the fluence of $0.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ into PET and PEEK, measured before and after annealing are shown in Figs. 1a and b. The measured depth profiles are compared with those simulated by the TRYDIN code [9]. The implantation of Ni ions to high ion fluences results in polymer deg-

radation and the formation of large Ni clusters in the polymer surface layer (see e.g. [10]). The simulation describes the central part of the as implanted profiles reasonably but the measured right hand tail of the profiles is much higher than the simulated one (Fig. 1a). The discrepancy may be due to some effects which are not included into simulation procedure (e.g. inward movement of a part of Ni atoms from the site of implantation). In PET (Fig. 1a) the annealing results in a gradual decline of the Ni total amount in the polymer surface layer and appearance of a more pronounced profile right-hand asymmetry. Both effects may indicate migration of the Ni nano-clusters to the sample interior. However, it should be noted that the observed phenomena may partly be due to changes in the polymer surface morphology (see below) and the presence of Ni nano-clusters [11]. The observed inward shifts of the profile maxima are of the order of the RBS depth resolution and it may also be due to the effects mentioned before. In PEEK (Fig. 1b) the annealing does not lead to significant decline in the Ni amount and the profiles preserve their initial as-implanted form. The annealing of the polymers implanted to very high fluences in which the concentration of the implanted atoms exceeds their solubility may lead to the migration and aggregation of the implanted atoms [12].

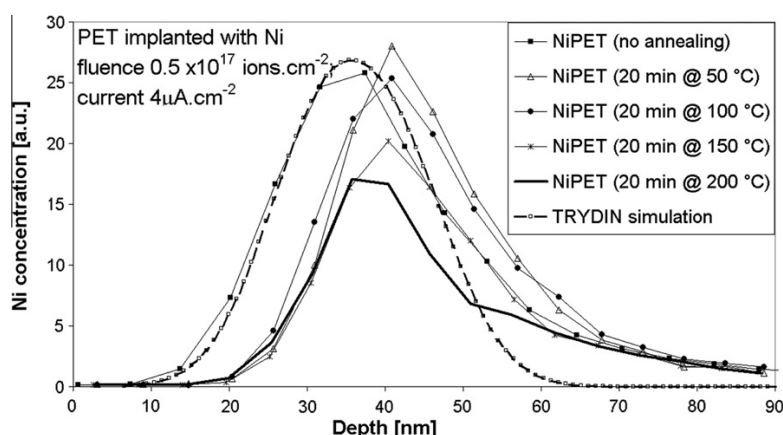


Fig. 1a. The concentration depth profiles of the Ni atoms in PET before and after the annealing are compared with the results of the TRYDIN simulation.

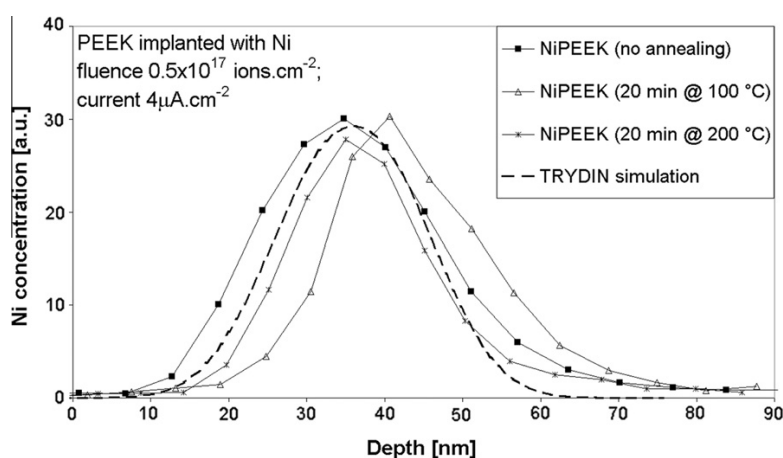


Fig. 1b. The concentration depth profiles of the Ni atoms in PEEK before and after the annealing are compared with the results of the TRYDIN simulation.

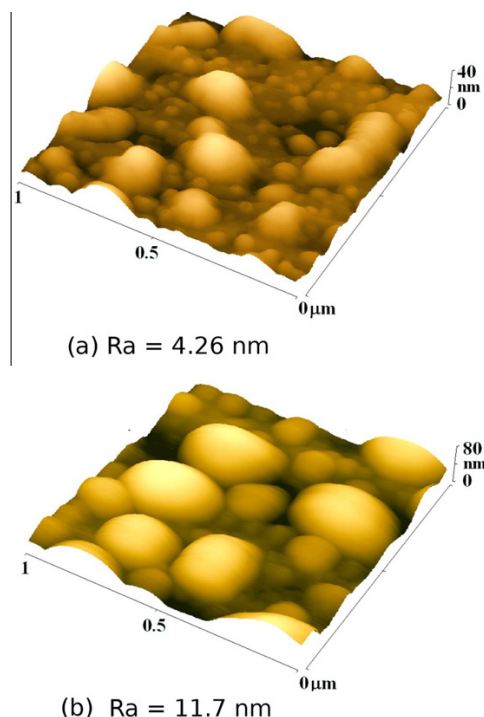


Fig. 2. The AFM images of the surface of PEEK implanted with the fluences of (a) $0.25 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ and (b) $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

Table 1

Summary of the surface roughness (R_a and RMS) measured by AFM method of the pristine, as implanted and annealed PEEK and PET implanted polymers.

Polymer/temperature/(°C)	Fluence (cm^{-2})	R_a (nm)	RMS (nm)
PET/0	0	0.51	0.63
PET/0	0.5×10^{17}	3.08	4.08
PET/100	0.5×10^{17}	0.55	0.91
PET/150	0.5×10^{17}	0.61	0.95
PET/200	0.5×10^{17}	1.05	1.37
PEEK/0	0	1.52	2.00
PEEK/0	0.5×10^{17}	3.15	4.07
PEEK/100	0.5×10^{17}	1.62	2.13
PEEK/150	0.5×10^{17}	1.81	2.42
PEEK/200	0.5×10^{17}	1.72	2.19

AFM measurements, performed on the PET and PEEK samples, show that the implantation leads to rather dramatic changes in the polymer surface morphology. The changes for PEEK are illustrated in Fig. 2. The ion implantation increases surface roughness significantly in comparison with that of pristine polymer, e.g. from $R_a = 1.52 \text{ nm}$ for pristine PEEK to 11.7 nm for the PEEK implanted to the fluence of $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (see Fig. 2a and b). Similar effects are observed also on the PET samples. The dramatic change in the surface morphology, appearance of the bigger objects on the surface indicates a high erosion rate of PET and PEEK under the ion bombardment. For PI, with a more complex monomer, a surface smoothening has been observed after implantation [13]. The effect of the annealing of the ion implanted polymers is illustrated in Table 1, where R_a and RMS characteristics are presented. The annealing at the temperatures close to the glassy transition temperature results in a rapid decline of the surface roughness in the case of both PEEK and PET. We observed that annealing at 100 °C causes a rapid decline of the surface roughness in the case of PEEK and PET when compared to the as-implanted samples. Further increase of the annealing temperature up to 200 °C does not lead to further decrease of the surface roughness.

The TEM analysis was performed on the as-implanted and annealed PI, PET and PEEK samples. The typical TEM images of the cuts taken from the PET samples implanted to increasing ion fluences are shown in Fig. 3. It is seen that the implanted Ni atoms aggregate and form nanoparticles in the polymer subsurface region. The image analysis of the regions with homogeneously distributed particles was done by selecting the regions with a dimension of $50 \times 100 \text{ nm}^2$ using GIMP [15] software followed by filtering and converting to a binary image with MATLAB [16]. The analysis was accomplished by the closing object procedure and further by separating the objects using the segmentation morphological method called watershed [17]. Finally, the number and the average diameter of the particles were determined. As can be seen from Fig. 3, a submerged distribution of small Ni nanoparticles is formed at the ion fluence of $0.25 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. For the fluences above $0.75 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, much larger nanoparticles are formed and the maximum particle concentration is shifted towards the polymer surface. In polymers implanted to the fluences above $0.75 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ at least two regions with significantly different particle diameters are observed (see Fig. 3b and c).

The averaged nanoparticle diameters obtained from TEM image analysis of as implanted and annealed samples are summarised in Table 2. For the ion fluence of $0.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ the average size of the Ni nanoparticles formed in the surface layer of the as-implanted polymer is similar for all of the polymers investigated and varies from 2.6 nm (PI) to 2.8 nm (PET). Annealing at the temperatures from 100 to 300 °C results in only slight decline of the

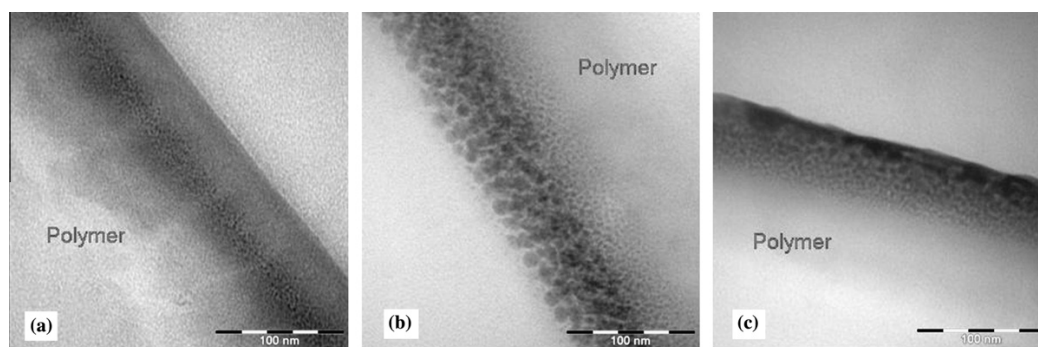


Fig. 3. TEM images of PET implanted with 40 keV Ni^+ ions to the fluence of (a) $0.25 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, (b) $0.75 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ and (c) $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

Table 2

Results of the analysis of the Ni particle size from TEM micrographs in PET, PEEK and PI (as-implanted and annealed samples).

Polymer/temperature/(°C)	Fluence (cm ⁻²)	Ni particle diameter (nm)
PET/0	0.25 × 10 ¹⁷	1.6 ± 0.2
PET/0	0.5 × 10 ¹⁷	2.8 ± 0.2
PET/0	0.75 × 10 ¹⁷	2.2 ± 0.2/16 ± 0.2
PET/0	0.5 × 10 ¹⁷	2.8 ± 0.2
PET/50	0.5 × 10 ¹⁷	2.5 ± 0.2
PET/100	0.5 × 10 ¹⁷	2.4 ± 0.2
PET/150	0.5 × 10 ¹⁷	2.2 ± 0.2
PET/200	0.5 × 10 ¹⁷	1.8 ± 0.2
PEEK/0	0.5 × 10 ¹⁷	2.6 ± 0.2
PEEK/100	0.5 × 10 ¹⁷	2.0 ± 0.2
PEEK/200	0.5 × 10 ¹⁷	1.7 ± 0.2
PI/0	0.5 × 10 ¹⁷	2.2 ± 0.2
PI/200	0.5 × 10 ¹⁷	1.8 ± 0.2
PI/250	0.5 × 10 ¹⁷	1.6 ± 0.2
PI/300	0.5 × 10 ¹⁷	1.4 ± 0.2

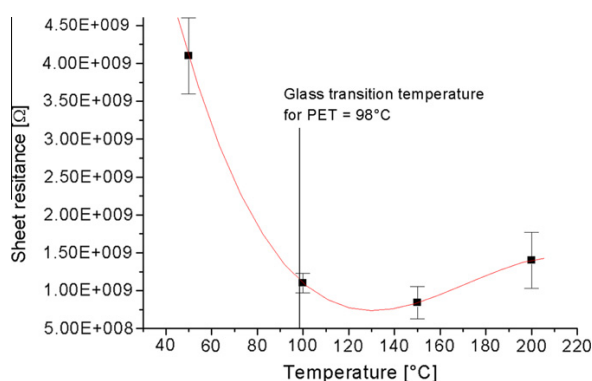


Fig. 4. Sheet resistance of PET implanted with Ni ions to the fluence of $0.25 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ and annealed at temperatures from 50–200 °C.

average particle size. The dark regions observed close the surface (see Fig. 3b and c) could be associated with large Ni precipitates (see e.g. [14]). These findings are in agreement with our previous results obtained on the same polymers implanted with Ni ions to different fluences [10].

The sheet resistance of the ion implanted polymers is known to be a decreasing function of the ion fluence [10]. Here the effect of the annealing temperature on the sheet resistance of the PET sample implanted to the fluence of $0.25 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ was studied. The sheet resistance as a function of the annealing temperature is shown in Fig. 4. The sheet resistance decreases with the increasing annealing temperature, achieves a minimum at the temperature of about 120 °C and then it increases slowly. The changes in the sheet resistance within one order of magnitude are probably due to a reorganization of the Ni particles in the polymer surface layer and possibly also to unspecified changes in the polymer structure [18–21].

4. Conclusions

PI, PEEK and PET were implanted with 40 keV Ni⁺ ions at room temperature to the fluences ranging from $(0.25\text{--}1.5) \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ and at the ion current density of $4 \mu\text{A cm}^{-2}$. The profiles in the as implanted samples agree reasonably with those calculated using TRVDIN code. The samples implanted to the fluence of $0.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ were annealed at different temperatures close to the glassy transition temperature of each polymer. The depth profiles of the Ni atoms in PET change significantly with the increasing annealing temperature due to the diffusion of Ni particles towards greater depths. This process was also observed on the TEM images of the polymer cuts. In contrast, the annealing of the PEEK and PI samples does not result in significant changes of the Ni depth profiles. The Ni atoms were found to aggregate and form nano-particles beneath polymer surface. Surface roughness and the average diameter of the Ni particles decrease slightly after the annealing procedure.

Acknowledgements

The research has been supported by the CSF under projects 106/09/0125 and 106/09/P046, the Ministry of Education, Youth and Sports of the CR under Program LC 06041 and the GA ASCR under projects KAN400480701 and KAN200100801.

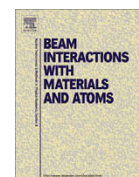
References

- [1] V. Svorčík, P. Tomasova, B. Dvoranková, V. Hnatowicz, R. Ochsner, H. Ryssel, Nucl. Instrum. Methods B 215 (2004) 366.
- [2] R.B. Guimaraes, M. Behar, R.P. Livi, J.P. de Souza, L. Amaral, F.C. Zawislak, D. Fink, J.P. Biersack, Nucl. Instrum. Methods B 19/20 (1987) 882.
- [3] L. Calcagno, G. Compagnini, G. Foti, Nucl. Instrum. Methods B 65 (1992) 413.
- [4] V.N. Popok, Surf. Invest. 14 (1999) 843.
- [5] T. Kobayashi, T. Iwata, Y. Doi, M. Iwaki, Nucl. Instrum. Methods B 175–177 (2001) 548.
- [6] A.L. Stepanov, in: L. Nikolais, G. Garotenuto (Eds.), Metal-Polymer Nanocomposites, J. Wiley, Hoboken, 2004.
- [7] J. Saarihtti, E. Rauhala, Nucl. Instrum. Methods B 64 (1992) 734.
- [8] IBANDL, <http://www-nds.iaea.org/ibandl/>.
- [9] W. Moller, W. Eckstein, J.P. Biersack, Comput. Phys. Commun. 51 (1988) 355.
- [10] A. Mackova, J. Bocan, R.I. Khaibullin, V.F. Valeev, P. Slepicka, P. Sajdl, V. Svorcik, Nucl. Instrum. Methods B 267 (2009) 1549–1552.
- [11] N.P. Barradas, Nucl. Instrum. Methods B 261 (2007) 435–438.
- [12] D. Fink (Ed.), Fundamentals of Ion-Irradiated Polymers, Springer, Berlin, Heidelberg, 2004.
- [13] V. Svorcik, E. Arenholz, V. Hnatowicz, V. Rybka, R. Ochsner, H. Ryssel, Nucl. Instrum. Methods B 142 (1998) 349.
- [14] Y. Wu, T. Zhang, H. Zhang, X. Zhang, Z. Deng, G. Zhou, Nucl. Instrum. Methods B 169 (2000) 89.
- [15] GIMP, www.gimp.org.
- [16] MATLAB, www.mathworks.com.
- [17] M. Sonka, V. Hlavac, R. Boyle, Image Processing, Analysis and Vision, Thomson Learning, Toronto, 2008, p. 665–667, p. 689–691.
- [18] Y. Wu, T. Zhang, Y. Zhang, H. Zhang, X. Zhang, G. Zhou, Sci. China Ser. E: Technol. Sci. 44 (2001) 493–498.
- [19] T. Toda, H. Yoshida, K. Fukunishi, Polymer 38 (1997) 5463–5469.
- [20] K. Efimenko, V. Rybka, V. Svorcik, V. Hnatowicz, Appl. Phys. A 68 (1999) 479–482.
- [21] W.H. Kim, G.P. Kushto, H. Kim, Z.H. Kafafi, J. Polym. Sci. B 41 (2003) 2522–2528.
- [22] E.S. Gadelmawla, M.M. Koura, T.M.A. Maksoud, I.M. Elewa, H.H. Soliman, J. Mater. Process. Technol. 123 (2002) 133–145.



Contents lists available at ScienceDirect

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B

journal homepage: www.elsevier.com/locate/nimb

Characterisation of Ni⁺ implanted PEEK, PET and PI

A. Mackova^{a,b,*}, J. Bocan^a, R.I. Khaibullin^c, V.F. Valeev^c, P. Slepicka^d, P. Sajdl^e, V. Svorcik^d

^a Nuclear Physics Institute, Academy of Sciences of the Czech Republic v.v.i., 250 68 Rez, Czech Republic

^b Department of Physics, Faculty of Science, J.E. Purkinje University, Ceske mladeze 8, 400 96 Usti nad Labem, Czech Republic

^c Radiation Physics Laboratory, Kazan Physical-Technical Institute, Sibirsky Trakt 10/7, 420029 Kazan, Russia

^d Department of Solid State Engineering, Institute of Chemical Technology, 166 28 Prague, Czech Republic

^e Department of Power Engineering, Institute of Chemical Technology, 166 28 Prague, Czech Republic

ARTICLE INFO

Article history:

Available online 30 January 2009

PACS:

61.82.Pv
68.49.Sf
62.23.Pq

Keywords:

Ion implantation
Polymers
Depth profiles
TRIDYN
RBS
ERDA
UV–vis
XPS

ABSTRACT

Polyimide (PI), polyetheretherketone (PEEK) and polyethyleneterephthalate (PET) were implanted with 40 keV Ni⁺ ions at room temperature at fluences ranging from 1.0×10^{16} to 1.5×10^{17} ions cm⁻² and with ion current density varying between 4 and 10 μA cm⁻². The depth profiles of the implanted Ni atoms determined by the RBS technique were compared with those predicted by the SRIM and TRIDYN codes. Hydrogen depletion as a function of the ion fluence was determined by the ERDA technique, and the compositional and structural changes of the polymers were characterised by the UV–vis and XPS methods. The implanted profiles differed significantly from those predicted by the SRIM code while the lower fluences were satisfactorily described by the TRIDYN simulation. A significant hydrogen release from the polymer surface layer was observed along with significant changes in the surface layer composition. The UV–vis results indicated an increase in the concentration and conjugation of double bonds.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Ion implantation is an efficient method of polymer surface property modification. High-fluence implantation, a unique method of introducing metal species into dielectrics above their solubility limits, provides a useful way of creating metal nanoparticles in polymers. By varying the ion fluence and current, it is possible to control the size and density of the particles and to form composites with specific optical or magnetic properties. A disadvantage of ion implantation is the fact that ion irradiation leads to deep structural and compositional changes in the irradiated polymers [1,2]. As a consequence, the implanted material differs significantly from the pristine one. The degradation processes are rather complicated and comprise both chemical bond cleavage and the creation of transient, highly reactive species (free radicals). Subsequent chemical reactions of the transients result in the creation of excessive double bonds [3], in the production of low-mass, stable degradation products, in cross-linked structures and oxidised structures [4] as well as in the release of gaseous degradation products [5].

Due to these processes, the observed depth profiles of the implanted atoms differ significantly from those predicted by e.g. the SRIM code for pristine polymers. The experimental data on polymers implanted at very high ion fluences have been rather scarce up to now. The main aim of this study is to obtain new data on the structure of three different synthetic polymers implanted with 40 keV Ni⁺ ions under different irradiation conditions.

2. Experimental

The samples of polyimide (PI), polyetheretherketone (PEEK) and polyethyleneterephthalate (PET) in the form of foils 40, 25 and 50 μm thick, respectively (supplied by Goodfellow, Ltd.), were implanted with 40 keV Ni⁺ ions at fluences ranging from 1.0×10^{16} to 1.5×10^{17} ions cm⁻² with ion current densities between 4 and 10 μA cm⁻². The implantation was performed through the ion beam accelerator ILU-3 at room temperature at the Kazan Physical-Technical Institute. The depth profiles of the implanted Ni atoms and hydrogen were determined from the RBS and ERDA spectra registered simultaneously. The measurement was performed using 2.68 MeV He⁺ ions, the primary beam coming at the angle of 75° with respect to the sample surface normal. A surface barrier detector recorded the He⁺ ions being scattered at a

* Corresponding author. Address: Nuclear Physics Institute, Academy of Sciences of the Czech Republic v.v.i., 250 68 Rez, Czech Republic. Tel.: +420 266 172 102. E-mail address: mackova@ujf.cas.cz (A. Mackova).

170° laboratory scattering angle. Those H atoms which recoiled at the angle of 30° were registered by another surface barrier detector covered with a 12 μm mylar stopping foil. The typical He⁺ beam current was 20 nA. To reduce the effects of sample degradation during the RBS/ERDA, several particular spectra were measured on different beam spots and the final spectrum was obtained by summing the individual spectra. The RBS and ERDA spectra were evaluated using the GISA [6] and SIMNRA 6.02 [7] codes, respectively. An Omicron Nanotechnology ESCAProbeP spectrometer was used to measure the X-ray photoelectron spectra (XPS) (AlK_α 1486.7 eV). The exposed and analysed area had a size of 2 × 3 mm². The UV–vis measurement in a 150–800 nm wavelength band was performed using a Perkin–Elmer device [8]. The polymer surface modification was also studied by measuring the electrical sheet resistance (*R_s*). *R_s* was determined by a standard two-point method using a KEITHLEY 487 pico-ampere-meter. For the measurement, two Au contacts approximately 50 nm thick were deposited on the layer surface by sputtering. The measurements were performed at a pressure of about 10 kPa.

3. Results and discussion

The typical depth profiles of the implanted Ni atoms in PET and PEEK, as determined using the RBS spectra, are shown in Fig. 1 (left) and Fig. 2 (left), respectively. The profiles calculated with the SRIM 2003 code [9] for the pristine polymer are provided for comparison, from which it is clear that the measured depth profiles differ significantly from those simulated. The disagreement is not surprising since the SRIM code does not take into account the

structural changes in the polymer matrix caused by ion irradiation. The measured depth profiles are much broader than the simulated ones but show a typical bell-shape form for the fluences below 0.75×10^{17} ions cm⁻². With increasing ion fluence, the concentration maximum moves to the sample surface due to the progressive degradation of the polymer matrix. At higher fluences, the shape of the profile changes dramatically with the concentration maximum shifted towards the sample surface. The structural changes during ion irradiation can be better described with the help of the TRIDYN software [10], where the dynamic changes in thickness and composition are taken into account (sputtered atoms, density enhancement via the impurity atom implantation). For ion fluences below 0.75×10^{17} ions cm⁻², the experimental profiles can successfully be reproduced by the TRIDYN simulation (see the right-hand side of Figs. 1 and 2). For higher fluences, the TRIDYN simulations also failed.

Hydrogen depletion in the polymer surface layer is documented in Fig. 3 (right) where the ERDA proton spectra from the PI samples implanted at different ion fluences are shown. The implantation was performed with an ion current density of $4 \mu\text{A cm}^{-2}$. With increasing ion fluence, the hydrogen concentration on the sample surface decreases, and the decrease is faster at lower fluences, whereas a saturation level is reached for fluences above 0.5×10^{17} ions cm⁻² and the dehydrogenation process is finished. Similar phenomena are observed on the Ni-implanted PEEK. The gradual release of hydrogen with the increasing ion fluence was observed in the Ni-implanted PET. The thickness of the surface layer, which was completely de-hydrogenated, was about 6.5×10^{17} atoms cm⁻² in the PET sample and about 3.0×10^{17}

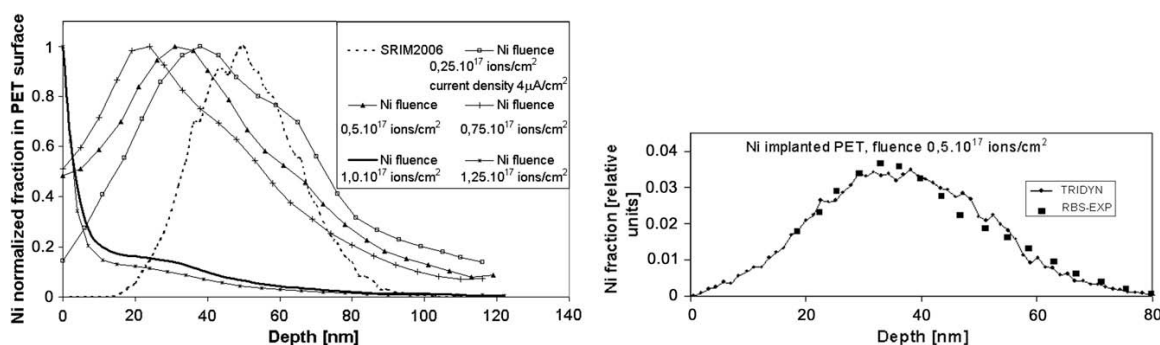


Fig. 1. The Ni-depth profiles in the PET implanted at the different fluences compared with the SRIM calculation (left); TRIDYN simulation of the Ni-depth profile in the PET implanted at a fluence of 0.5×10^{17} ions cm⁻² (right).

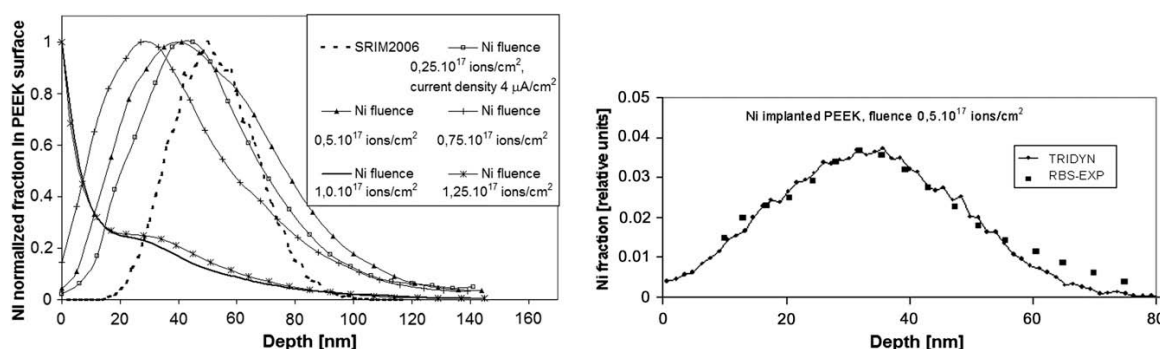


Fig. 2. The Ni-depth profiles in the PEEK implanted at different fluences compared with the SRIM calculation (left); TRIDYN simulation of the Ni-depth profile in the PEEK implanted at a fluence of 0.5×10^{17} ions cm⁻² (right).

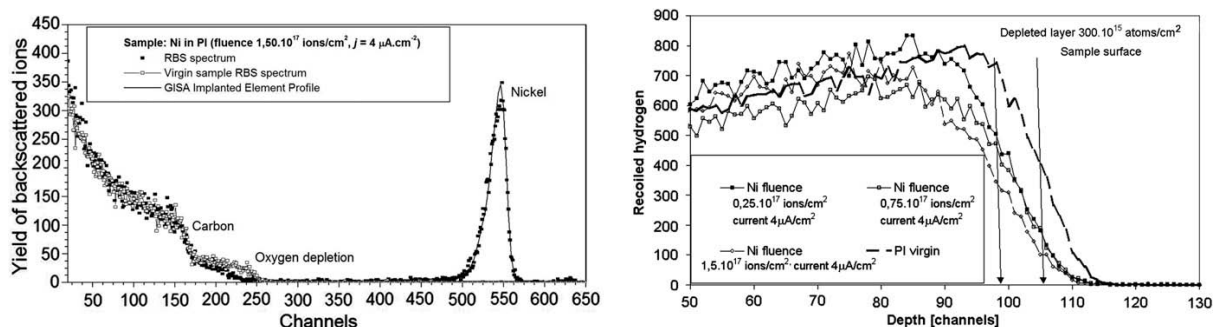


Fig. 3. The RBS spectra of the Ni⁺ implanted and non-implanted PI (left); the oxygen depletion is observed at a fluence of 1.5×10^{17} ions cm⁻². The hydrogen spectra measured by the ERDA at the different Ni⁺ fluences implanted in the PI (right).

atoms cm⁻² in the PI and PEEK samples. Some dependence of the rate of dehydrogenation on the ion current density ($4\text{--}10 \mu\text{A cm}^{-2}$) was also observed, the rate being higher for higher ion current densities. The emission of hydrogen or hydrogen-rich low-mass degradation products is a well-known phenomenon leading to a gradual carbonisation of the irradiated material [11]. The release of oxygen or oxidised low-mass degradation products was also observed earlier [12]. The oxygen depletion can be seen in the RBS spectra from the PI implanted at a fluence of 1.5×10^{17} ions cm⁻² as shown in Fig. 3. The spectra of the pristine and ion-implanted polymers were then compared. While in the case of the PI, significant oxygen depletion took place, in the PET no such effect was observed. The difference may be related to the different initial structures of the two polymers. The irradiation of the PEEK was not accompanied by a significant oxygen release at fluences up to 1.25×10^{17} ions cm⁻² (with a current density of $5 \mu\text{A cm}^{-2}$), whereas a significant oxygen emission was observed at higher fluences or with higher current densities ($10 \mu\text{A cm}^{-2}$).

The UV-vis spectra for the PET and PEEK samples, pristine and implanted at different ion fluences, are given in Fig. 4. The absorbance increased dramatically even for the lowest ion fluence of 0.5×10^{17} ions cm⁻². As the ion fluence was increased, the absorbance increased further, which indicates a growing concentration of conjugated double bonds in the polymer chain but it could also be caused by higher carrier concentration or an accumulation of metallic and non-metallic clusters [13]. The UV-vis absorption, as a function of the ion fluence, followed a similar trend like the hydrogen depletion (see Fig. 3). While in the PET, the UV-vis

absorption is gradually growing, like in the case of the hydrogen depletion, in the cases of the PEEK and PI, the saturation in the UV-vis absorption and hydrogen depletion was observed at a fluence of 0.75×10^{17} ions cm⁻².

The typical XPS spectra are provided in Fig. 5 (left), from which the composition of the near-surface layer of Ni⁺-implanted polymers and the ratio of Ni⁰/Ni^{ox} were determined. As expected, the Ni signal became stronger as the ion fluence increased. The Ni⁰/Ni^{ox} ratio is an increasing function of ion fluence. Hence, for fluences above 0.75×10^{17} ions cm⁻², the Ni fraction in the oxidation state Ni⁰ prevails on the surface of the implanted polymers. The highest and lowest Ni⁰/Ni^{ox} ratios, 14.8 and 4.4, were observed in the PI and PET respectively, both implanted at a fluence of 1.5×10^{17} ions cm⁻².

A typical result of the measurement of the electrical resistance of the PET implanted at different ion fluences and at two different ion current densities is shown in Fig. 5 (right). The resistance is a rapidly decreasing function of the ion fluence. The observed resistance evolution is comparable with that reported in Yuguang et al. [14]. The decrease may be caused by the growing concentration of conjugated double bonds and the production of carbonaceous clusters, which, at higher ion fluences, may form systems of conductive paths. In polymers, ion irradiation creates compact carbonaceous clusters, which may be responsible for enhanced electrical conductivity, for a narrower optical band gap and for the higher optical absorbance of the irradiated material [15]. It has also been reported that the mean size of the cluster is higher for polymers with more complex monomeric units [13], which

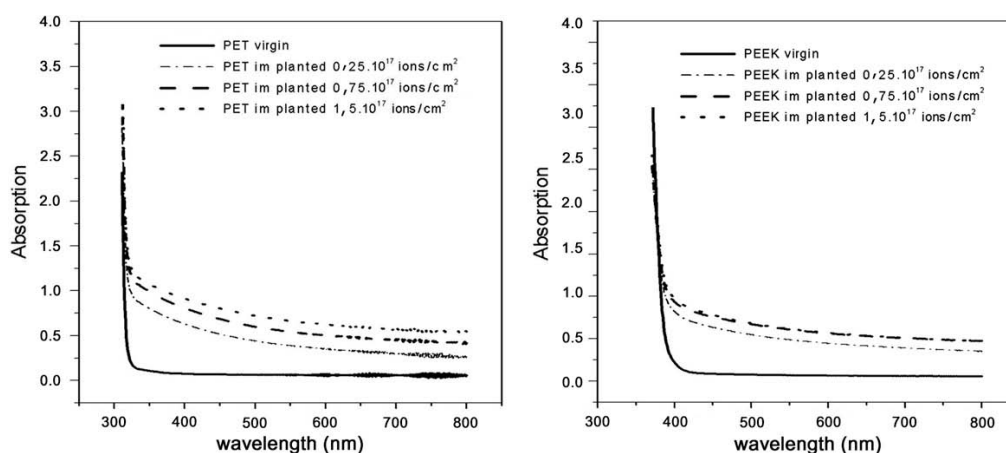


Fig. 4. The UV-vis spectra of the PET and PEEK implanted with Ni⁺ ions.

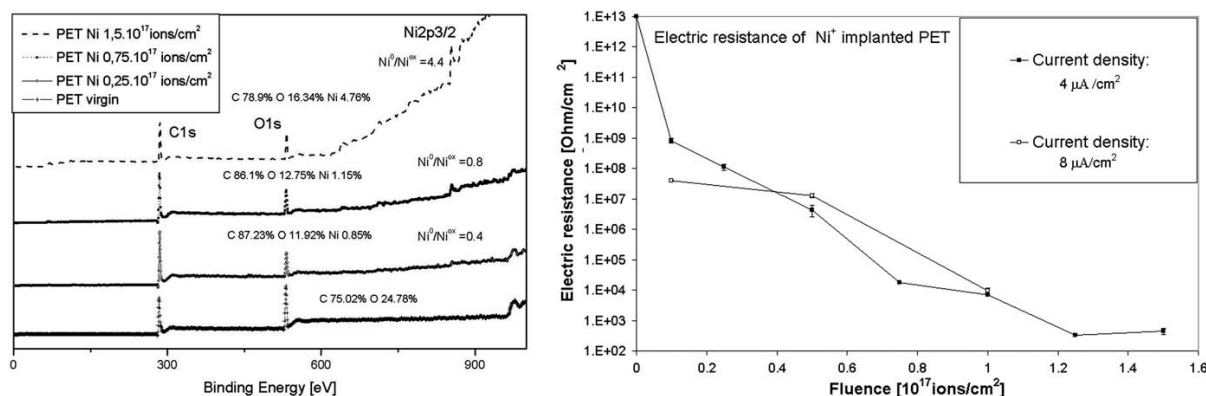


Fig. 5. The XPS spectra of the Ni⁺-implanted PET (left) and electric resistance of the Ni⁺-implanted PET using different fluences (right).

may be the cause of the different behaviour observed in the PI and PET, the former having a more complex monomeric unit. Contrary to the PET, the ion-irradiated PI and PEEK exhibit hydrogen decrease saturation and oxygen depletion in the implanted layer along with a saturation of the UV-vis absorption above a fluence of 0.75×10^{17} ions cm⁻² and a significantly higher fraction of the Ni⁰ oxidation state.

4. Conclusions

PI, PEEK and PET polymer foils were implanted with 40 keV Ni⁺ ions at room temperature at fluences ranging from 1.0×10^{16} to 1.5×10^{17} ions cm⁻². A strong disagreement between the observed Ni-depth profiles and those calculated by the SRIM code arises from the deep structural changes in the polymer matrix caused by ion irradiation. The TRIDYN code offers a much better explanation of the observed depth profiles for ion fluences of up to 0.75×10^{17} ions cm⁻². For higher fluences, however, the Ni-depth profiles cannot be simulated within the TRIDYN code, and some other model, taking into account other processes (the outward diffusion of the implanted atoms, metal-atom aggregation etc.) should be developed. A dramatic change in the composition and structure of the ion-irradiated surface layer was observed in the RBS, ERDA and XPS measurements. The UV-vis spectra taken from the pristine and ion-irradiated samples show an increase in the concentration of conjugated double bonds. The compositional changes, new chemical bond creation and electric properties of irradiated polymers were explained in connection to the various structures of PET, PI and PEEK.

Acknowledgements

The research has been supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the CR under Research Programme Nos. 6046137302 and LC06041 and by the GAAS CR under projects KJB 100480601, KAN400480701 and A400500505.

References

- [1] V. Švorčík, P. Tomášová, B. Dvořánková, V. Hnatowicz, R. Ochsner, H. Ryszel, Nucl. Instrum. and Meth. B 215 (2004) 366.
- [2] R.B. Guimaraes, M. Behar, R.P. Livi, J.P. de Souza, L. Amaral, F.C. Zawislak, D. Fink, J.P. Biersack, Nucl. Instrum. and Meth. B 19/20 (1987) 882.
- [3] V. Švorčík, V. Rybka, V. Hnatowicz, K. Smetana, J. Mater. Sci. Mat. Med. 8 (1997) 435.
- [4] L. Calcagno, G. Compagnini, G. Foti, Nucl. Instrum. and Meth. B 65 (1992) 413.
- [5] V.N. Popok, Surf. Inv. 14 (1999) 843.
- [6] J. Saarihahti, E. Rauhala, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B64 (1992) 734.
- [7] M. Mayer, SIMNRA Version 6.01 User's Guide, Max-Planck Inst. für Plasmaphysik, Garching, 2006.
- [8] V. Švorčík, K. Ročková, B. Dvořánková, L. Brož, V. Hnatowicz, R. Ochsner, H. Ryszel, J. Mater. Sci. 37 (2002) 1183.
- [9] <http://www.srim.org>.
- [10] W. Moller, W. Eckstein, J.P. Biersack, Comput. Phys. Commun. 51 (1988) 355.
- [11] D. Fink (Ed.), Fundamentals of Ion-irradiated Polymers, Springer, Berlin, Heidelberg, 2004.
- [12] H. Lee, M.B. Lewis, L.K. Mansur, J. Mater. Res. 6 (1991) 610.
- [13] D. Fink, R. Klett, L.T. Chadderton, J. Cardoso, R. Montiel, H. Vazquez, A.A. Karanovich, Nucl. Instrum. and Meth. B 111 (1996) 303.
- [14] W. Yuguang, Z. Tonghe, Z. Huixing, Z. Xiaoj, D. Zhiwei, Surf. Coat. Technol. 131 (2000) 520.
- [15] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Băvciu, Phys. Status Solidi 15 (1996) 627.



Modification of poly(ether ether ketone) by ion irradiation

V. Hnatowicz^{a,*}, V. Havránek^a, J. Bočan^a, A. Macková^a, J. Vacík^a, V. Švorčík^b

^a Nuclear Physics Institute AS, 250 68 Rez, Czech Republic

^b Department of Solid State Engineering, Institute of Chemical Technology, 166 28 Prague, Czech Republic

Received 5 June 2007; received in revised form 21 November 2007

Available online 3 January 2008

Abstract

Poly(ether ether ketone) was irradiated with 3.0 MeV Si²⁺, 3.25 MeV Cu²⁺ and 4.8 MeV Ag²⁺ ions to the fluences from 10¹² to 10¹⁴ cm⁻² and the effects of irradiation were studied using ERDA, RBS and FTIR methods. The irradiation leads to release of hydrogen from the PEEK surface layer modified by the ion beam. The release is mild for low ion fluences but it becomes more pronounced at the ion fluences above 10¹³ cm⁻². At highest ion fluences the hydrogen concentration falls to 20–35% of its initial value. In contrast to hydrogen no significant oxygen release was observed. The kinetic of the hydrogen release is similar for the three ion species. FTIR measurement shows deep structural changes of the polymer structure resulting from the ion irradiation.
© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 82.35.-x; 81.40.Wx; 82.80.Yc

Keywords: PEEK; Ion beam modification; Polymer degradation

1. Introduction

Poly(ether ether ketone) (PEEK, (C₁₉H₁₂O₃)_n) is a semi-crystalline polymer with high glass transition (143 °C) and a high melting (343 °C) temperatures. The aromatic rings in the PEEK backbone are responsible for its strength, heat and radiation resistance. The ketone side group increases intermolecular spacing, whereas the ether linkage allows flexibility of the main chain. The excellent mechanical stability of PEEK at high temperatures has made it a material of choice in a number of applications in the space, automotive, electrical and chemical industries, among others. In some areas of application, e.g. in nuclear industry or space research, PEEK radiation resistance is of major importance. However, the information on the PEEK resistance to ionizing radiation are scarce and rather qualitative. Very little is known on radiation damages produced by irradiation with energetic ions [1–5]. In this work, the PEEK foils

were irradiated with 3.0 MeV Si²⁺, 3.25 MeV Cu²⁺ and 4.8 MeV Ag²⁺ ions to the fluences from 10¹² to 10¹⁴ cm⁻² and the effects of irradiation were studied using ERDA, RBS and FTIR methods.

2. Experimental

The PEEK foils, 0.025 mm thick ($\rho = 1.3 \text{ g cm}^{-3}$), supplied by Goodfellow, were irradiated with 3.0 MeV Si²⁺, 3.25 MeV Cu²⁺ and 4.8 MeV Ag²⁺ ions to the fluences from 10¹² to 10¹⁴ cm⁻² at Tandetron 4130 MC accelerator of Nuclear Physics Institute AS. The condition of the ion irradiation are summarized in Table 1. The irradiation was accomplished at room temperature and the ion current was kept sufficiently low to prevent sample heating. Before analysis, the irradiated samples were kept in the air, in darkness and at room temperature (RT). The composition of the ion irradiated PEEK samples was determined from RBS and ERDA measurements performed few days after the sample preparation. RBS and ERDA spectra were accumulated simultaneously. The beam of 2 MeV He⁺ ions

* Corresponding author. Tel.: +420 266173129; fax: +420 220940141.
E-mail address: hnatowicz@ujf.cas.cz (V. Hnatowicz).

Table 1
Summary of irradiation conditions

Ion	Ion energy (MeV)	Fluence range (cm ⁻²)	S_e (keV/ μ m)	S_n (keV/ μ m)	$S_t = S_e + S_n$	S_e/S_n
Si ²⁺	3.0	1×10^{13} – 3×10^{14}	1650	24	1674	69
Cu ²⁺	3.25	9×10^{12} – 2.7×10^{14}	1260	150	1410	8
Ag ²⁺	4.80	6×10^{12} – 1.8×10^{14}	1200	360	1560	3

Electronic (S_e) and nuclear (S_n) stopping powers were calculated by SRIM2006 code [7] for ion initial energies listed in second column.

from 3MV Van de Graaff accelerator, 1 mm in diameter, comes under the angle of 75° with respect to the sample surface normal and particles scattered under 170° were registered by a surface barrier detector (SBD) in IBM geometry. The hydrogen atoms recoiled under the laboratory angle of 30° from the sample surface were registered by another SBD placed at the angle of 75° with respect to the sample surface normal. In front of this detector 12 μ m thick mylar foil was placed to stop forward scattered He⁺ ions. The ion fluence was measured by a monitor situated at the entrance of the target chamber and consisting of a propeller gold target and a SBD detector of back-scattered ions. The signal from the detectors was processed by a standard spectrometric system and data evaluation was performed off-line using SIMNRA 6.02 code [6]. The typical He⁺ ion fluence per one analysis was about 0.5 μ C. ATR Fourier transform infrared (FTIR) spectra of pristine and ion irradiated PEEK were measured one week after the sample preparation using a Nicolet 740 FTIR spectrometer. Difference absorbance spectra of ion irradiated samples were obtained by subtracting the spectrum of the pristine PEEK from that of ion irradiated one.

3. Results and discussion

The main goal of this work was examination of structural and compositional changes in the PEEK surface layer caused by ion irradiation. Three ion species with different mass numbers were used to reveal possible effects of two different mechanism of energy dissipation, i.e. nuclear and electron energy losses. According to estimates made using SRIM2006 code [7], the ratio of electron to nuclear stopping power at ion initial energy is $S_e/S_n \approx 69$, 8 and 3 for 3.0 MeV Si²⁺, 3.25 MeV Cu²⁺ and 4.8 MeV Ag²⁺ ions respectively (see Table 1). Different ion energies were chosen to ensure approximately the same projected ranges of about 3 μ m and the same thickness of the modified surface layer as well. The ion irradiated samples and control samples of pristine PEEK were repeatedly analyzed by RBS and ERDA under the same experimental conditions described above. For further evaluation, all spectra were normalized to the same He⁺ ion fluence.

Simulations of RBS spectra with SIMNRA 6.02 code shown that the concentration of carbon and oxygen in the PEEK surface layer of about 130 nm thick (accessible in the present RBS arrangement) is constant and the same in pristine and ion irradiated PEEK, regardless of the ion specie and the ion fluence. This fact is simply illustrated

in Fig. 1 where the RBS spectra of the pristine PEEK and the PEEK irradiated with Si²⁺ ions to the fluence of 3×10^{14} cm⁻² are compared. Within the statistical fluctuations no significant difference between both spectra is seen. It can therefore be concluded that the irradiation with three ion species to the fluences up to 3×10^{14} cm⁻² does not result in any measurable change in carbon and oxygen concentrations in the PEEK surface layer. This is little bit surprising since volatile, oxygen containing degradation products such as CO_x could in principle be created and released as in other synthetic polymers [4,8–11]. The absence of oxygen desorption in the present experiment is in accord with the observation made in [5] on PEEK irradiated with 5 MeV He ions. In this work, no volatile products other than H₂ were observed too.

The behavior of hydrogen under the ion irradiation is quite different from that of oxygen but similar for all ion species used. The dependence of the hydrogen concentration in the PEEK surface layer on the ion fluence is shown in Fig. 2. The hydrogen concentrations in relative units were calculated simply as a ratio of the ERDA yields from the ion irradiated and the pristine PEEK. The errors shown in Fig. 2 combine statistical error of ERDA yields (<1%) with estimated systematic ones due to uncertainty in sample positioning and in beam monitor readout. Possible hydrogen desorption by analyzing He beam was considered too. The desorption yield depending in a very complicated manner on the ion energy and mass and on the sample

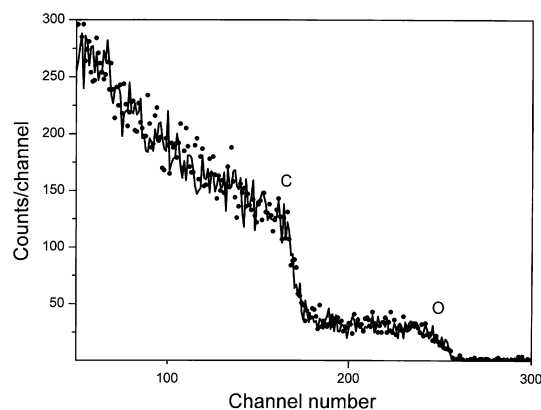


Fig. 1. Relevant part of the RBS spectrum from the pristine PEEK (points) and the PEEK irradiated with 3.0 MeV Si²⁺ ions to the fluence of 3×10^{14} cm⁻² (line). Both spectra were normalized to the same fluence of the analyzing He⁺ beam.

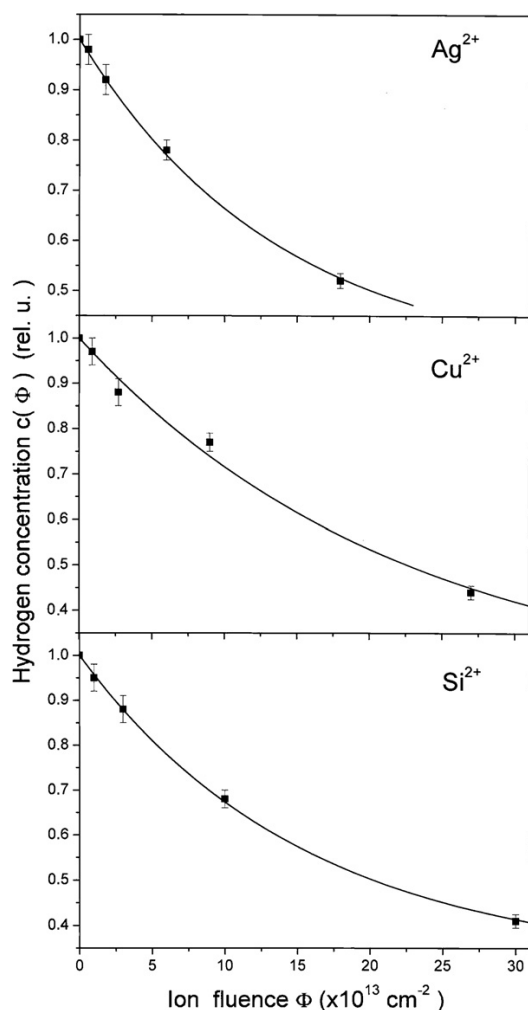


Fig. 2. The dependence of the hydrogen concentration $c(\Phi)$ on the ion fluence Φ for the PEEK irradiated with 3.0 MeV Si^{2+} , 3.25 MeV Cu^{2+} and 4.8 MeV Ag^{2+} ions. The concentration in pristine PEEK is set equal to 1 and the lines are the results of the least-squares fit with the formula (1) given in the text. The parameters obtained from the fit are summarized in Table 2.

structure as well, can hardly be quantitatively estimated. Important factor affecting the hydrogen desorption yield is the energy density deposited by incoming ions in the sample. The energy density deposited by 2 MeV He ions, calculated as a product of their stopping power and typical fluence density, is by an order of magnitude lower than that of heavy ions used for PEEK modification. The desorption was also examined in control measurements on pristine PEEK performed at three ion fluences (≈ 0.2 , 0.5 and 1 μC) and no measurable differences in the ERDA yield was observed. One can see from Fig. 2 that for all ion species the dependence of the hydrogen concentration on the ion fluence is similar. The concentration is a decreasing function of the ion fluence. The irradiation to the fluences below $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ leads to desorption of less than 10%

of hydrogen. For the ion fluences above 10^{14} cm^{-2} the hydrogen concentration falls to 20–35% of its initial value in pristine PEEK. Despite of the hydrogen loss, the hydrogen concentration remains constant throughout the whole depth region, of about 350 nm thick, accessible in the present ERDA arrangement. This fact is illustrated in Fig. 3 where the ERDA spectra from the pristine PEEK and the PEEK irradiated with Si^{2+} ions to the fluence of $3.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ are compared.

The different desorption behavior of hydrogen and oxygen deserves attention. One can speculate that highly reactive oxygen radicals or oxygen containing transient products of the irradiation recombine at the site of their origin creating non-volatile, stable products. This speculation seems to be confirmed by FTIR measurement. FTIR spectra measured on the PEEK, irradiated to highest ion fluences (see Table 1), show an overall reduction in intensity of characteristic absorption bands of the pristine PEEK. The same effect is observed for all ion species applied. The FTIR results are illustrated in Fig. 4, where difference FTIR spectrum from the PEEK sample irradiated with Ag ions to the fluence $1.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ is compared with that from pristine PEEK. Remarkable is complete disappearance of characteristic absorption peaks in the interval $1100\text{--}1700 \text{ cm}^{-1}$, with broad band at 1200 cm^{-1} corresponding to vibration of aromatic ether (C–O–C) and pronounced peak at 1507 cm^{-1} corresponding to vibration of aromatic ring. Weak absorption band at 3065 cm^{-1} corresponding to aromatic C–H stretching disappears too. In the irradiated PEEK a new, broad absorption band appears in the interval from 1500 to 1800 cm^{-1} which is probably due to a superposition of absorption bands of different oxidized structures (C=O, O=C–O, O=C–OH). Also dramatic increase of the absorption in the region around 3400 cm^{-1} is observed which may be due to superposition of absorption bands of O–H group

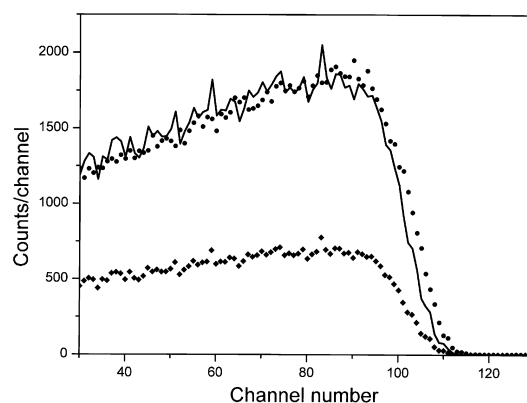


Fig. 3. The ERDA spectra of recoiled protons from the pristine PEEK (●) and the PEEK irradiated with 3.0 MeV Si^{2+} ions to the fluence of $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (◆). To demonstrate the similarity of both spectra the spectrum from the irradiated sample was re-normalized to the same area (line).

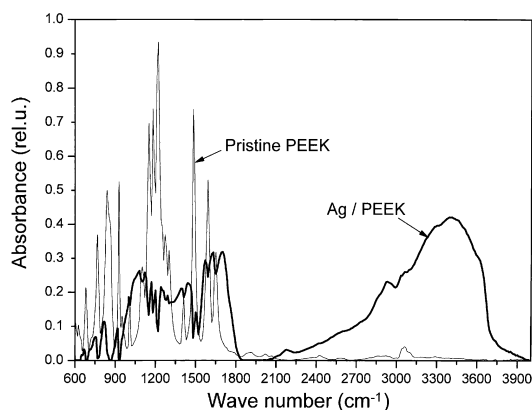


Fig. 4. ATR FTIR spectra of pristine PEEK (thin line) and difference absorbance spectra of the PEEK irradiated with 4.8 MeV Ag^{2+} ions to the fluence of $1.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (heavy line).

(stretching mode) and alkyne degradation products. Very similar evolution of FTIR spectra was observed also on PEEK irradiated with UV light in [12]. It may be concluded that the irradiation to the fluences above 10^{14} cm^{-2} leads to destruction of basic PEEK skeleton and creation of a broad spectrum of degradation products with relative high content of oxygen. It may also be speculated that undisturbed aromatic fragments may recombine into poly-condensed aromatic structures. Hydrogen desorption results in progressive carbonization of the PEEK surface layer and, at high enough ion fluences, in creation of graphitic grains. Formation of an amorphous carbon network was also reported in [13], where PEEK was modified by plasma discharge. It may be of interest that similar effects of the ion irradiation were observed on polyimide irradiated either with 180 keV B ions in [14] or with 3 MeV Si ions [15] to similar fluences.

Several theoretical models describing hydrogen release during ion irradiation have been suggested [11,16–18], mostly based on the concept of formation of molecular hydrogen H_2 which migrate to the sample surface and escape into evacuated volume of the ion implanter. The models describe satisfactorily gross features of the process of the hydrogen release from ion irradiated polymers as determined by analyzing either residual gas in the target chamber during the ion irradiation [18,19] or hydrogen content in the irradiated samples by ERDA method [11,17,20]. The data of Fig. 2 for different ions can be fitted by simple formula suggested in [11]

$$c(\Phi) = (1 - f) + f \cdot \exp(-\Phi \cdot \sigma) \quad (1)$$

where $c(\Phi)$ is hydrogen concentration as a function of the ion fluence Φ , f is the fraction of hydrogen atoms which can be released from the PEEK by ion impact and σ is an effective ion track area (or effective hydrogen release cross-section). The non-linear least squares fit of the experimental data for each ion specie is shown in Fig. 2 and the

Table 2

Values of the parameters f and σ obtained from non-linear least squares fit (see Fig. 2) of experimental data with formula (1)

Ion	Ion energy (MeV)	f	σ (10^{-13} cm^2)
Si^{2+}	3.0	0.70 ± 0.02	0.065 ± 0.004
Cu^{2+}	3.25	0.80 ± 0.03	0.045 ± 0.003
Ag^{2+}	4.80	0.65 ± 0.02	0.075 ± 0.005

values of adjustable parameters f and σ , obtained from the fit, are summarized in Table 2.

It should be noted that the stopping powers of the ions used for PEEK modification are not sufficient for formation of well defined, continuous ion tracks. Instead the ion tracks can be regarded as a rectilinear trail of nonoverlapping islands of high degree of degradation with less degraded material in between. From the present value of the effective track area σ it follows that the outbreak of ion track overlapping lies at the fluence of about 10^{14} cm^{-2} . The track overlapping leads to significant changes in polymer surface properties as was confirmed by several experimental results obtained on polymers irradiated with low or medium energy heavy ions. For ion fluences around 10^{14} cm^{-2} a rapid decrease of electrical resistance [15,21,22], pronounced decrease of the polymer permeability of irradiated polymers for inorganic penetrants [23] or an increase of hardness and Young modulus [24] were observed.

4. Conclusions

PEEK foils were irradiated with 3.0 MeV Si^{2+} , 3.25 MeV Cu^{2+} and 4.8 MeV Ag^{2+} ions to the fluences from 10^{12} to 10^{14} cm^{-2} and the effects of the irradiation were studied using RBS, ERDA and FTIR methods. It was found that the irradiation leads to release of hydrogen from the PEEK surface layer. The hydrogen release is mild for low ion fluences but it becomes more pronounced for the fluences above 10^{13} cm^{-2} . At highest ion fluences the hydrogen concentration falls to about 20–35% of its initial value in the pristine PEEK. In contrast to hydrogen, no significant changes in oxygen concentration and depth profile were observed. FTIR measurement show deep structural changes of PEEK resulting from the ion irradiation and formation of new oxidized structures in irradiated material. Despite of the release of a significant portion of hydrogen and the deep structural changes of irradiated material the depth profiles of hydrogen and oxygen in the PEEK surface layer remains homogenous even after irradiation to highest ion fluences. The kinetic of the hydrogen release is similar for all three ion species despite of large differences in the ratio of their nuclear and electronic energy loss. From the measured dependence of the hydrogen concentration on the ion fluence the effective ion track area was determined and the outbreak of ion track overlapping was found at the ion fluence of about 10^{14} cm^{-2} . The present results are compared with some other obtained on polymers irradiated with low and medium energy ions.

Acknowledgements

The work was supported by the Ministry of Education of the Czech republic under the project LC06041 and Academy of Science of the CR under Research program No. KAN400480701.

References

- [1] S. Shukushima, S. Nishikawa, Y. Matsumoto, Y. Hibino, Nucl. Instr. and Meth. B 80–81 (1993) 1119.
- [2] Y. Kobayashi, K. Haray, S. Hattori, T. Sasuga, Nucl. Instr. and Meth. B 91 (1994) 447.
- [3] J. Vacík, J. Červená, V. Hnatowicz, V. Švorčík, Y. Kobayashi, D. Fink, R. Klett, Nucl. Instr. and Meth. B 141 (1998) 216.
- [4] A. Macková, V. Havránek, V. Švorčík, N. Djourelou, T. Suzuki, Nucl. Instr. and Meth. B 240 (2005) 245.
- [5] C.J. Wetteland, G. Gosnell, M.G. Hollander, J.R. Tesmer, R. Mooday, Y.Q. Wang, Nucl. Instr. and Meth. B 250 (2006) 396.
- [6] SIMNRA 6.02, www.rzg.mpg.de/~mam.
- [7] SRIM2006, www.srim.org.
- [8] D.K. Avasthi, J.P. Singh, A. Biswas, S.K. Bose, Nucl. Instr. and Meth. B 146 (1998) 504.
- [9] T. Steckenreiter, E. Balanzat, H. Fuess, C. Trautmann, Nucl. Instr. and Meth. B 151 (1999) 161.
- [10] J.J. Murphy, M. Patel, A.R. Skinner, I.M. Horn, S.J. Powell, P.F. Smith, Nucl. Instr. and Meth. B 215 (2004) 423.
- [11] V. Hnatowicz, Nucl. Instr. and Meth. B 215 (2004) 162.
- [12] S. Gincaterina, A. Rossi, A. Rivaton, J.L. Gardette, Polym. Degrad. Stabil. 68 (2000) 133.
- [13] D.R. McKenzie, K. Newton-McGee, P. Ruch, M.M. Bilek, B.K. Gan, Surf. Coat. Technol. 186 (2004) 239.
- [14] M. Guenther, K. Sahre, G. Suchanek, G. Gerlach, K.J. Eichhorn, Surf. Coat. Technol. 142–144 (2001) 482.
- [15] Y. Sun, Z. Zhu, Ch. Li, Nucl. Instr. and Meth. B 191 (2002) 805.
- [16] M.E. Adel, O. Amir, R. Kalish, L.C. Feldman, J. Appl. Phys. 66 (1989) 3248.
- [17] M.P. de Jong, A.J.H. Maas, L.J. van Ijzendoorn, S.S. Klein, M.J.A. de Voigt, J. Appl. Phys. 82 (3) (1997) 1058.
- [18] J. Davenas, P. Thevenard, Nucl. Instr. and Meth. B 208 (2003) 170.
- [19] S.K. Srivastava, D.K. Avasthi, J.C. Pivin, Nucl. Instr. and Meth. B 191 (2002) 718.
- [20] A.M. Abdul-Kader, A. Turos, J. Jagielski, L. Nowicki, R. Ratajczak, A. Stonert, M.A.Al. - Ma'adeed, Vacuum 78 (2005) 281.
- [21] V. Švorčík, V. Rybka, V. Hnatowicz, J. Kvítek, Mater. Lett. 19 (1994) 329.
- [22] V. Švorčík, V. Rybka, V. Hnatowicz, J. Kvítek, I. Míček, O. Jankovskij, R. Oechsner, H. Ryssel, J. Appl. Polym. Sci. 64 (1997) 723.
- [23] V. Hnatowicz, J. Vacík, V. Švorčík, V. Rybka, V. Popok, O. Jankovskij, D. Fink, R. Klett, Nucl. Instr. and Meth. B 114 (1996) 81.
- [24] I.T.S. Garcia, F.C. Zawislak, N.M. Balzaretta, M. Nastasi, Nucl. Instr. and Meth. B 191 (2002) 733.



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 240 (2005) 245–249

NIM B
Beam Interactions
with Materials & Atomswww.elsevier.com/locate/nimb

Degradation of PET, PEEK and PI induced by irradiation with 150 keV Ar⁺ and 1.76 MeV He⁺ ions

Anna Macková^{a,*}, Vladimír Havránek^a, Václav Švorčík^b,
Nikolay Djourelov^c, Takenori Suzuki^c

^a Nuclear Physics Institute, Academy of Sciences of the Czech Republic, 250 68 Řež near Prague, Czech Republic

^b Department of Solid State Engineering, Institute of Chemical Technology, 166 28 Prague, Czech Republic

^c High Energy Accelerator Research Organization (KEK), Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

Available online 2 August 2005

Abstract

In this work, PET was implanted with 150 keV Ar⁺ ions to the fluences of 10¹²–10¹⁵ ions/cm², PET, PEEK and PI with 1.76 MeV He⁺ ions to the fluences 10¹³–10¹⁴ ions/cm². Structural and compositional alterations of the implanted polymers were studied using Rutherford back-scattering (RBS), elastic recoil detection analysis (ERDA), ultra-violet and visible light spectroscopy (UV–VIS) and positron annihilation spectroscopy (PAS). The formation of a new bonds in modified polymer films are detected in proportion to the used ion dose using UV–VIS spectroscopy. For Ar⁺ ions and higher fluences a decline in hydrogen and oxygen content is observed.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 61.18.Bn; 82.35.–x

Keywords: Irradiated polymers; Ion beam modification; Polymer degradation; ERDA

1. Introduction

The industrial use of polymers ranges across a broad field of structural, mechanical, electrical and optical applications. High fluence ion implantation of polymers is of interest for fundamental

reasons and for potential applications of irradiated polymers in microelectronics, opto-electronics and in medicine as well. However, ion irradiation of polymers is accompanied by radiation-induced effects changing the structure and properties of irradiated material drastically [1]. The ion irradiation leads to the degradation of polymeric chains, chemical bond cleavage, creation of free radicals and release of gaseous degradation products [2]. Subsequent chemical reactions of transient highly

* Corresponding author. Tel.: +420 2 20 94 1503; fax: +420 22 0940 141.

E-mail address: mackova@ujf.cas.cz (A. Macková).

reactive species results in the creation of excessive double bonds [3], production of low mass stable degradation products, large cross-linked structures [4] and eventually oxidized structures [5].

2. Experimental

Three kinds of polymers were studied: polyimide (PI), poly(ethylene terephthalate) (PET), and poly(ether ether ketone) (PEEK). All of the pristine materials were in the form of 12- μm -thick foils. A series of samples includes PET films implanted by 150 keV Ar^+ ions to different fluences as given in Table 1. Another series of samples include PET, PEEK and PI irradiated by 1.76 MeV $^4\text{He}^+$ ions (see Table 1). The projection ranges were calculated by the TRIM computer code, being $R_p = 200$ nm, as well as the range straggling, $\Delta R_p = 37$ nm, and $R_p \sim 7500$ nm, $\Delta R_p \sim 260$ nm, for the implanted Ar^+ ions and for $^4\text{He}^+$ ions, respectively.

The implantation of 12- μm -thick PET foil was performed at Van de Graaff accelerator in NPI Rez by the 1.76 MeV $^4\text{He}^+$ ions in vacuum chamber.

RBS and ERDA analyses were used to determine the H, C and O amount changes after degradation procedure. The RBS measurements were performed under 170° laboratory scattering angle. The glancing geometry ERDA measurement with $^4\text{He}^+$ ions beam was performed to obtain the hydrogen depth profile. In ERDA and RBS measurement we used a 2.68 MeV $^4\text{He}^+$ ions and the recoiled protons were registered under the angle of 30° with a surface barrier detector covered with

12- μm -thick Mylar stopping foil. ERDA and RBS measurements were provided simultaneously to control the possible changes of the polymer composition and the average dose 10^{11} ions/cm² was used for the one beam spot. We used several beam spots on the implanted area to collect one spectra.

The main effect of ion irradiation is the production of defects or new chemical bonds within the original polymer chain with the change of chemical environment. It can be qualitatively determined by UV–VIS spectroscopy [6] in a 150–800 nm wavelength interval using a Perkin–Elmer device [7]. A pulsed slow-positron beam [8], with a FWHM of about 600 ps, was used. Short-gated (25 ns) positron annihilation lifetime (PAL) spectra were collected for different incident positron energies up to 9 keV. Each spectrum was measured for 1 h with the total counts being $\sim 1.5 \times 10^6$. POSITRONFIT program was used to analyse the PAL spectra [9]. The analysis was performed by two components, because the two short-lived components (~ 0.15 ns and ~ 0.4 ns) of a three-component analysis, usually seen by conventional PAL spectroscopy, cannot be separated for the PAL spectra measured by the beam technique because of the poor time-resolution. The long-lived component is due to the pick-off annihilation of ortho-positronium (o-Ps) and o-Ps lifetime is correlated with the size of the free-volume holes [10], thus we detected the formation of the crosslinked structures under the irradiation. The corresponding intensity has been found, but cannot be used directly as a quantity expressing the concentration of the free-volume holes [11].

3. Results

UV–VIS spectra from pristine PEEK and PET and irradiated polymers with $^4\text{He}^+$ ions are shown in Fig. 1(a) and (b). It is evident that with increasing ion fluence the concentration of the double bonds and length of the conjugations in polymer chain increases and the absorbance is increased dramatically in the case of highest dose irradiated PET (the sample PET⁴ – 1×10^{14} ions/cm²). PET exhibits higher irradiation sensitivity in comparison with PEEK.

Table 1
Sample's labels, type of implantation and fluence

Fluence (ions/cm ²)	Series 1: implanted by 150-keV Ar^+ ions	Series 2: implanted by 1.76-MeV He^+
Pristine	PET ₀	PET ⁰ PEEK ⁰ PI ⁰
1×10^{12}	PET ₁	
1×10^{13}	PET ₂	PET ² PEEK ²
3×10^{13}	PET ₃	PET ³ PEEK ³
1×10^{14}	PET ₄	PET ⁴ PEEK ⁴ PI ⁴
1×10^{15}	PET ₅	

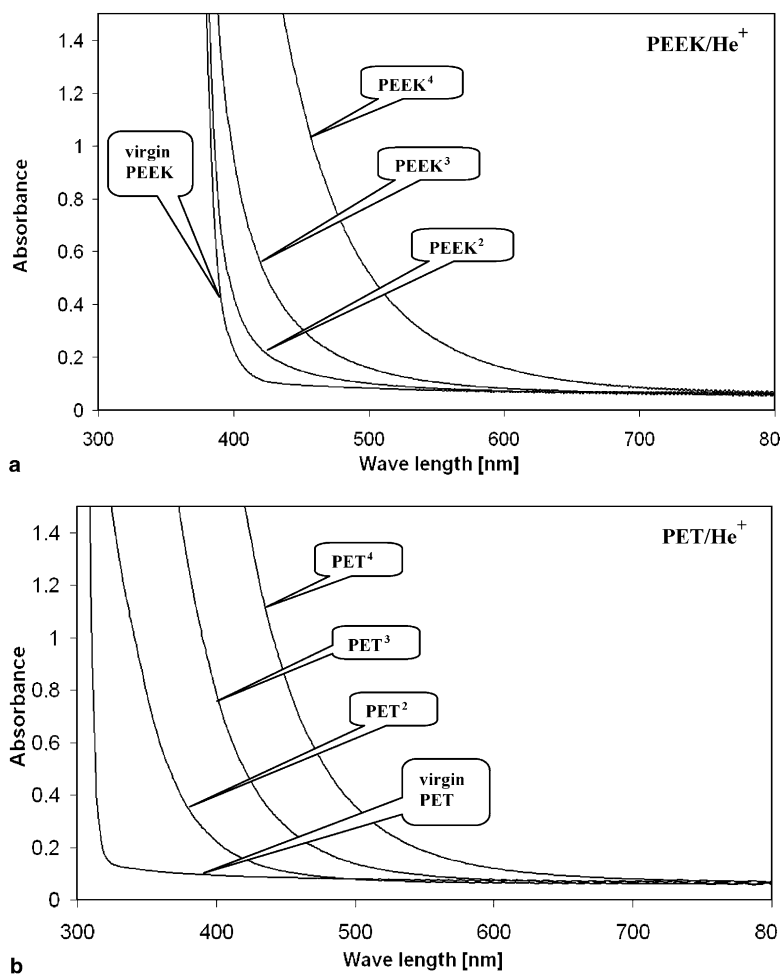


Fig. 1. UV-VIS spectra from He⁺ 1.76 MeV implanted (a) PEEK and (b) PET polymers.

Positron annihilation analysis showed that the set of samples irradiated by 1.76 MeV ⁴He⁺ ions does not exhibit any changes in the free-volume holes in the subsurface 1 μm layer, which is the detectable range for the 9-keV positrons in PET, PEEK and PI. Thus, for the layer probed by positrons the interaction between the ⁴He⁺ ions and the constituent atoms is negligible.

Polymer foils irradiated by Ar⁺ ions exhibit increasing UV-VIS absorbance with dependence on an increasing ion dose, see Fig. 2(b). It is evident that like by PET/PEEK He⁺ modification thanks the chain dehydrogenation the concentration of double bonds increases. This effect was

confirmed using combined UV-VIS and IR spectroscopy measurement in [1].

Fig. 2(a) shows the o-Ps (type of positron state) lifetime and intensity as a function of the incident positron energy for the Ar⁺ ions implanted in PET. It is clearly seen that the o-Ps lifetime decrease slightly from the surface to the bulk. We see a decrease of positronium lifetime in the depth appropriate Ar⁺ ions range, which could be explained by the escape of H, O and light chain fragments from polymer during ion-implantation. The change in the o-Ps intensity with the fluence is clearly seen (Fig. 2(a)), however it is very difficult to extract any conclusion on possible change in

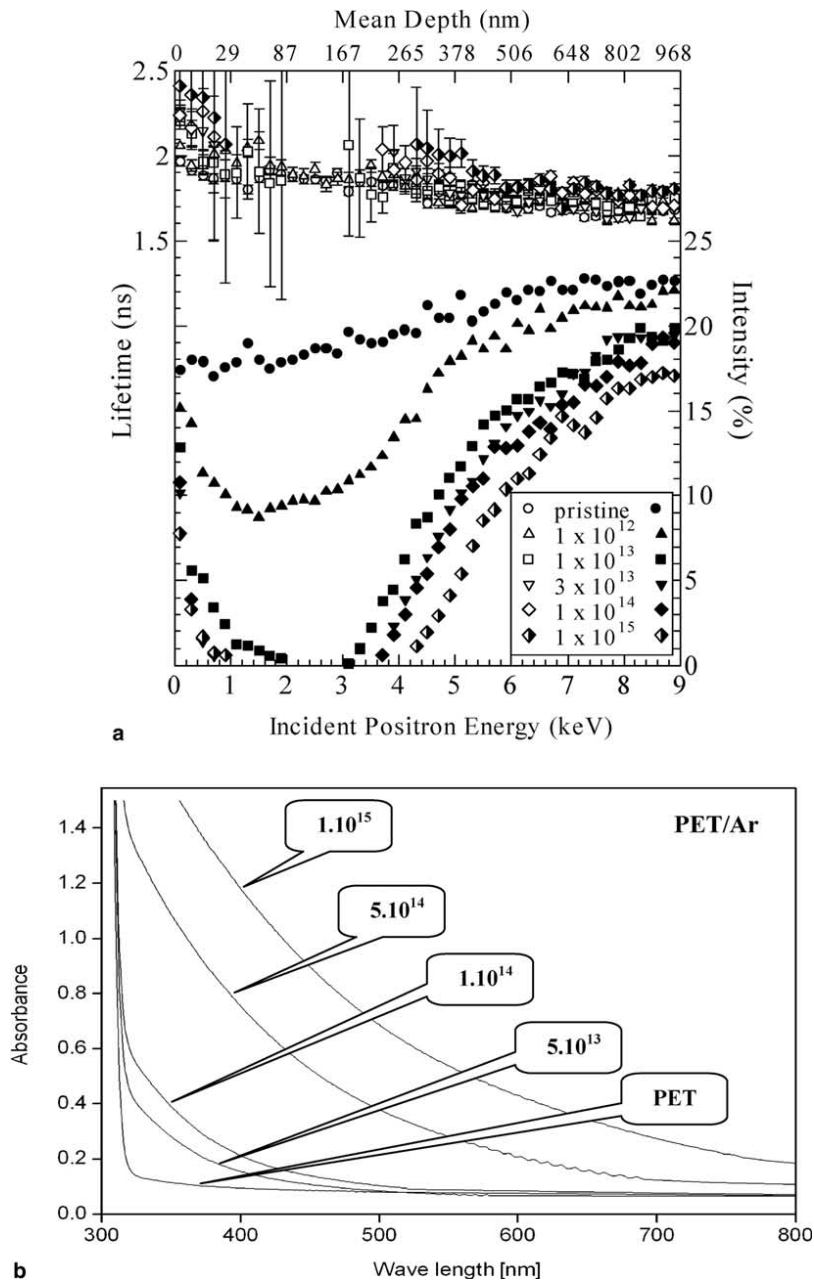


Fig. 2. (a) o-Ps lifetime and intensity as a function of the incident positron energy for pristine and implanted with 150 keV Ar^+ ions at different fluences in ions/cm² – PET (b) UV–VIS spectra of pristine PET and PET implanted with Ar^+ ions.

the free-volume hole concentration. RBS and ERDA measurements show the depletion of hydrogen and oxygen in the case of the highest doses used, in case of sample implanted with Ar^+ ions 1×10^{15} ions/cm² we observed depletion of

hydrogen and oxygen corresponding with a Ar^+ ions projected range see Fig. 3. For the lower Ar^+ ions dose of 1×10^{14} ions/cm² only hydrogen depletion was observed, the surface layer with 31 at.% of hydrogen was created after implanta-

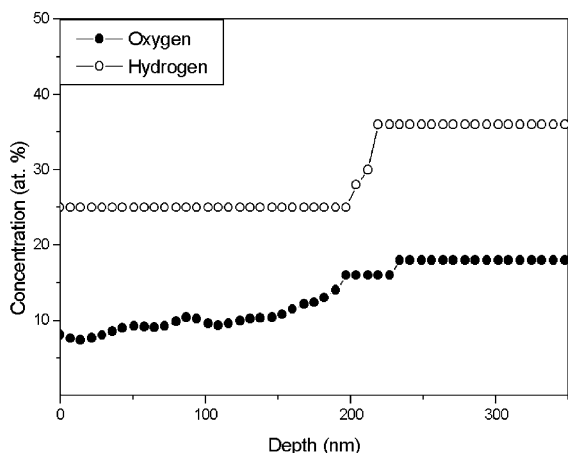


Fig. 3. RBS and ERDA measurement of O and H depth profiles (Ar^+ dose 1×10^{15} ions/ cm^2) in PET.

tion to the range of the appropriate Ar^+ ions depth profile of about 200 nm. On the other hand, no changes in oxygen, carbon or hydrogen elemental profiles appear in the case of PEEK and PI irradiated by $^4\text{He}^+$ ions. UV–VIS spectra for the pristine and irradiated PI are identical. PI is very resistant polymer under the $^4\text{He}^+$ ions irradiation.

4. Conclusions

PET implanted with 150 keV Ar^+ ions to the fluences of 10^{12} – 10^{15} cm^{-2} , PET, PEEK and PI implanted 1.76 MeV $^4\text{He}^+$ ions to the fluences 1×10^{13} – 1×10^{14} cm^{-2} were studied. UV–VIS spectroscopy shows; highest sensitivity on He^+ ion irradiation exhibits PET polymer. The highest dose used, 1×10^{14} ions/ cm^2 , initiated the degradation process in PEEK as concluded in the UV–VIS measurement. The He^+ ions don't cause the depletion of O, H elements or the free volume changes not in the case of the highest dose used. The formation of inter-chain bonds usually produces hydrogen release, we suppose the breaking and rearrangement of original bonds without any change in the polymer stoichiometry. Polymer foils irradiated by Ar^+ ions exhibit increasing UV–VIS

absorbance with dependence on the increasing ion dose and from PAL measurement we conclude, that a high mobility of polymer chains in implanted area can indicate the escape of larger fragments from the modified layer. RBS and ERDA analyses determined a decline in hydrogen and oxygen content for higher Ar^+ ion doses in the depth corresponding to the projected range of Ar^+ ions.

Acknowledgement

The work was supported by the Grant Agency of the CR under the project No. 106-03-0514 and by Grant Agency of the AS CR under the project A 501130 and by IAEA under the project No. 12702 and under the COST project 527.100.

References

- [1] V. Švorčík, P. Tomášová, B. Dvořánková, V. Hnatowicz, R. Öchsner, H. Ryssel, Nucl. Instr. and Meth. B 215 (2004) 366.
- [2] J. Červená, J. Vacík, V. Hnatowicz, A. Macková, V. Peřina, D. Fink, Surf. Coat. Technol. 158 (2002) 391.
- [3] F. Grinnell, M.K. Feld, J. Biol. Chem. 257 (1982) 4893.
- [4] L. Calcagno, G. Compagnini, G. Foti, Nucl. Instr. and Meth. B 65 (1992) 413.
- [5] V. Švorčík, V. Rybka, V. Hnatowicz, K. Smetana, J. Mater. Sci. -Mater. Med. 8 (1997) 435.
- [6] Z. Chang, J.A. La Verne, J. Polym. Sci., Polym. Chem. 38 (2000) 1656.
- [7] V. Švorčík, K. Ročková, B. Dvořánková, L. Brož, V. Hnatowicz, R. Öchsner, H. Ryssel, J. Mater. Sci. 37 (2002) 1183.
- [8] Ch. He, E. Hamada, N. Djourellov, T. Suzuki, H. Kobayashi, K. Kondo, Y. Ito, Nucl. Instr. and Meth. B 211 (2003) 571.
- [9] P. Kirkegaard, M. Eldrup, Comput. Phys. Commun. 7 (1974) 401.
- [10] H. Nakanishi, Y.C. Jean, Positrons and positronium in liquids, in: D.M. Schrader, Y.C. Jean (Eds.), Positron and Positronium Chemistry, Elsevier Science, Amsterdam, 1988, p. 159.
- [11] H. Frans, J. Maurer, M. Schmidt, Radiat. Phys. Chem. 58 (2000) 509.

The Energy Loss of Li and C Ions with MeV Energies in the Polycarbonate and Polypropylene

R. Mikšová^{a,b}, A. Macková^{a,b,*} and V. Hnatowicz^a

^a*Nuclear Physics Institute, Academy of Sciences of the Czech Republic, 25068 Rez, Czech Republic*

^b*Department of Physics, Faculty of Science, J.E. Purkinje University, Ceske mladeze 8, 40096 Usti nad Labem; Corresponding author: mackova@ujf.cas.cz*

Abstract: Stopping power and straggling of Li ions and C ions at mean energy 3.8–5.4 MeV and 5.6–6.9 MeV, respectively, in polycarbonate (PC) and at mean energy 3.7–5.2 MeV and 6.8–8.0 MeV in polypropylene (PP) foils have been measured using ion beams from a Tandetron 4130 MC accelerator. The ions scattered from a thin, primary gold target were registered by a surface barrier detector partially covered with a thin foil of the investigated polymer. The stopping power was determined from the energy difference between the signals from the ions directly backscattered from the Au layer and the ions backscattered and slowed down in the foil. The foil thickness was determined by the weighing procedure. The experimentally determined stopping powers were compared with those calculated with the SRIM 2010 code. The measured stopping powers are in good agreement for Li and C in PC, the differences being within 0.1–1.6% for Li and 0.2–2.1% for C. For Li and C in PP, the stopping powers are lower than the calculated ones, the differences being within 0.5–2.8% for Li and 3.6–6.1% for C. The energy straggling was determined from the width of the RBS signals. The experimentally determined energy straggling was found to fluctuate around the values calculated according to Bohr theory.

Keywords: energy loss, straggling, heavy ions, polymers

PACS: 34.50.Bw

INTRODUCTION

Knowledge of the energy loss and straggling of heavy ions ($Z > 2$) in polymers is very important in many kinds of research and application fields such as radiation dosimetry, radiation biology, radiation chemistry, radiotherapy and nuclear physics [1]. When a beam of charged particles penetrates matter, the slowing down is accompanied by a spread in the beam energy. It arises from the statistical nature of atomic collisions, i.e. the energy loss of originally monoenergetic particles when passing through matter fluctuates around an average energy loss. The standard deviation of the energy broadening is known as energy straggling [2]. The experimental and theoretical understanding of the stopping force and energy loss straggling of charged particles has been studied extensively over the past few decades [3–13].

This study of the energy loss and straggling of energetic ions passing through matter has proved to be very important in understanding the complex mechanism that is involved in ion-solid interactions. In general, more experimental data on the energy loss measurement for different ions penetrating through various materials is clearly needed for further theoretical studies on the ion-solid interaction mechanism [13].

The number of possible ion-target combinations is quite large, and it is not possible to measure the stopping power values for a large number of such combinations that are used in various experiments. The various existing formulations are semi-empirical in nature and are based on various fitting parameters. Thus, it is absolutely essential to establish the reliability and applicability of such formulations through a comparison with experimental stopping power values. Although stopping power data for elemental targets is available in the literature, data for complex materials like polymers is quite limited. Bearing in mind the utility of polymers as important materials in different scientific applications, this area of research continues to see high demand [10].

This study presents measurements of the energy loss and straggling for 3.8–5.4 MeV Li ions and 5.6–6.9 MeV C ions in polycarbonate (PC), and for 3.7–5.2 MeV Li ions and 6.8–8.0 MeV C ions in polypropylene (PP). The experimental data could provide useful information for further studies of the energy loss behaviour of ions in compounds. Measured energy losses are compared to the corresponding theoretical values simulated using SRIM 2010 [14]. Energy straggling measurements are compared with Bohr theory [15] using the SIMNRA 6.06 program [2].

EXPERIMENTAL DETAILS

The experiment was performed using the ion beam provided by the tandem accelerator, Tandetron MC 4130, at the Nuclear Physics Institute at Rez near Prague. The ion energy was changed in 100-keV steps in the ion energy range mentioned above. The energy loss and straggling measurements for these ions in PC and PP were carried out in a vacuum chamber. The beam ions after scattering from a thin Au layer placed in the sample holder were allowed to enter normally through PC and PP absorber foils. The ions directly scattered from the Au target and those scattered and slowed down in the polymer foils were recorded by the half-covered energy detector simultaneously; see the experimental arrangement in Fig. 1.

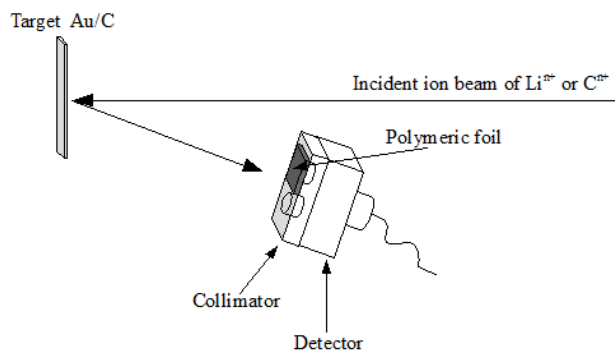


FIGURE 1. Experimental arrangement.

A thin gold layer (148 nm) of backscattering target was deposited onto the glassy carbon substrate by vacuum vapour and mounted onto the sample holder in the vacuum chamber. The detector was placed at a backscattering angle of 170° . An ORTEC ULTRA-series detector was covered by an aluminium collimator with two holes of 2 mm in diameter partially covered by polymeric foil. The recorded spectra of backscattered ions were stored and analysed using the NEC RC43 Analytical Software 4.5 software package. For a detailed analysis of recorded experimental spectra, we used the SIMNRA 6.06 code.

For the present experiment, PC and PP foils (purchased from Goodfellow [16]) of thicknesses $6\ \mu\text{m}$ and $4\ \mu\text{m}$, respectively, were used. The thicknesses were verified by weighing a segment cut from each foil on a microbalance and using the equation $\rho t = m/S_p$, where ρ is the density of the PC and PP foils, m is the mass of the segment, and S_p is the area of the segment, to determine the thickness t in mg/cm^2 . The very accurate area S_p of each segment was determined using image analysis of a photograph of the segment provided by a microscope. This technique used the ratio between the two extreme contrast positions. The final thicknesses were found to be $0.35 \pm 0.02\ \text{mg}/\text{cm}^2$ for PP and $0.72 \pm 0.03\ \text{mg}/\text{cm}^2$ for PC.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The experimental stopping powers S were deduced from the energy difference between the energies of ions backscattered from the Au foil recorded by the covered and the uncovered parts of the detector. The comparison of Au signal position in the backscattered spectrum of 6.8 MeV C ions and in the spectrum of backscattered ions penetrating the polypropylene foil is shown in Fig. 2.

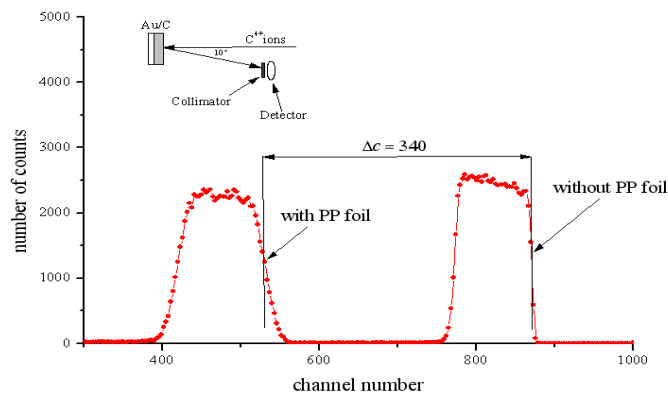


FIGURE 2. The experimental spectrum of C ions backscattered from the Au/C substrate and penetrating the thin foil of PP at 6.8 MeV.

Two Au signals in the backscattered energy spectrum are seen in Fig. 2. The first signal, which has a leading edge at channel 871, is from the ions backscattered directly from the Au layer to the detector and the second signal at lower channel 531 is from the ions backscattered from the Au layer and slowed down in PP foil placed in front of the detector. The difference of channels Δc is related to the energy loss ΔE

through the relation $\Delta E = a\Delta c$, where a is the first term from the linear energy calibration. Then the stopping force S of the ions can be directly obtained by dividing the energy loss by the thickness of the foil using Eq. 1 [11]:

$$S = \frac{\Delta E}{\Delta t}, \quad (1)$$

where ΔE is the energy loss in the foil and Δt is the thickness of the foil. Owing to the different energies of the incoming and outgoing ions, it is necessary to define the mean energy (or average energy) for which the energy loss will be extracted. The mean ion energy E_{av} is determined using Eq. 2:

$$E_{av} = E_1 - \frac{\Delta E}{2}, \quad (2)$$

where E_1 is the energy of the ions backscattered from the Au layer. The energy of backscattered ions is deduced from the formula $E_1 = KE$, where E is the incident ion energy and K is the kinematic factor expressing the change of incident ion energy after scattering on gold [18].

The average uncertainties of the determined stopping power S in our measurements are estimated to be about 3.7% for PP; the procedure of evaluation of uncertainties was as used in [12]. These uncertainties include the deviation of the foil thickness of 2%, the homogeneity of the foil 3% (the deviation of the foil homogeneity was obtained from Goodfellow) and the extraction of the energetic edge position from the RBS spectrum 1%. The uncertainties for PC are about 4.4% (including the deviation of the foil thickness 3%, the homogeneity of the foil 3% and the determination the position of the edge 1%). The comparison of the experimentally determined stopping powers S (expressed in $\text{MeV}/\text{mg}/\text{cm}^2$) and the theoretical values simulated by the SRIM 2010 for the Li ions are presented in Fig. 3.

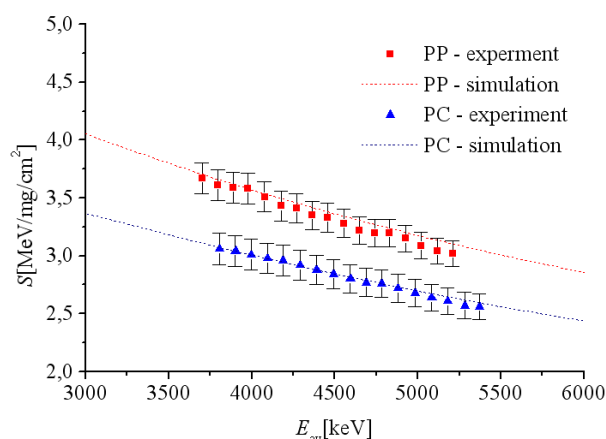


FIGURE 3. The stopping powers of Li ions in the mean energy range of 3.8–5.4 MeV for PC and 3.7–5.2 MeV for PP compared to the theoretical predictions made by the SRIM 2010.

PP foil has a lower density (0.9 g/cm^3) than PC foil (1.2 g/cm^3). It was expected, that the stopping powers for PC will be lower than the stopping powers in PP. The measured stopping powers of Li ions in the mean energy range of 3.8–5.4 MeV in PC are in good agreement with the SRIM simulation, the differences being within 0.1–1.6%. The measured stopping powers of Li ions in the mean energy range of 3.7–5.2 MeV in PP are lower than the simulated values, the differences being within 0.5–2.8%. The experimental stopping power results for the C ions compared to the results of the SRIM 2010 are shown in Fig. 4.

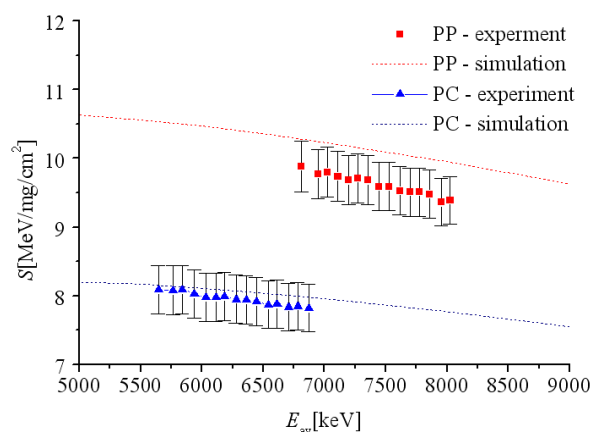


FIGURE 4. The stopping powers of C ions in the mean energy range of 5.6–6.9 MeV for PC and 6.8–8.0 MeV for PP to the theoretical predictions made by the SRIM 2010.

The measured stopping powers of C ions in the mean energy range of 5.6–6.9 MeV in PC are in good agreement with the calculation for mean energy <5.9 MeV. For mean energy >5.9 MeV, the stopping powers are significantly lower than those calculated, the differences being within 0.2–2.1%. The measured stopping powers of 6.8–8.0 MeV C ions in PP are lower compared to the values from the SRIM 2010, the differences being within 3.6–6.1%. The differences between the experimental and simulated values in PP foil were caused by the possible inhomogeneity of this polymeric foil. When comparing the stopping power data for C and Li ions, better agreement between the experimental and simulated data is found for Li ions. Comparing the different foils, better agreement between simulated and experimental data of stopping powers is observed for the PC foil. The differences between experimentally determined S and simulated in SRIM 2010 in our experiment are lower than that reported in the study of Li stopping powers in PP and PC in [9], which was about 6%.

The energy straggling values Ω for backscattered ions in PC and PP foils were obtained from the approximate relation in Eq. 3 [13]:

$$\Omega_f^2 = \left(\frac{S_f}{S_i} \right)^2 \Omega_i^2 + \Omega^2, \quad (3)$$

where Ω_i and Ω_f are the variances of RBS signals for direct and slowed down beams, respectively, (see Fig. 2) calculated in the common manner [19]. S_f and S_i are the ion stopping powers at the entrance and exit of the polymer foil, respectively. The straggling experimental data have been compared with the computed values based on the theoretical predictions of the Bohr theory Ω_B in the SIMNRA 6.06 program.

Figure 5 shows the reduced energy straggling (Ω/Ω_B) values of Li ions in PP as a function of the mean energy E_{av} . The line drawn for ratio equal to 1 in Fig. 5 shows full compliance between the experimental and theoretical values. The deviations between the measured data and the Bohr results are 1–24%.

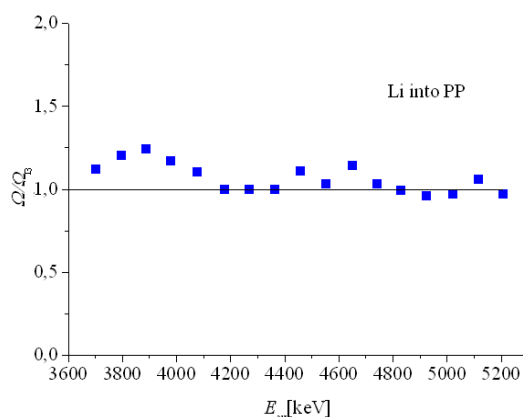


FIGURE 5. The reduced energy straggling Ω/Ω_B for Li ions in PP versus the mean energy.

The results of the straggling measurements for Li ions in PC are shown in Fig. 6. The deviations between the measured data and the Bohr results are 1–16%. Energy straggling determined for Li in PP and PC foils in our work is in better agreement with SIMNRA simulation comparing to data presented in paper [9]. In [9] are deviations between the measured data and the Bohr results in PC and PP foils about 2–96% and 0.1–25%, respectively.

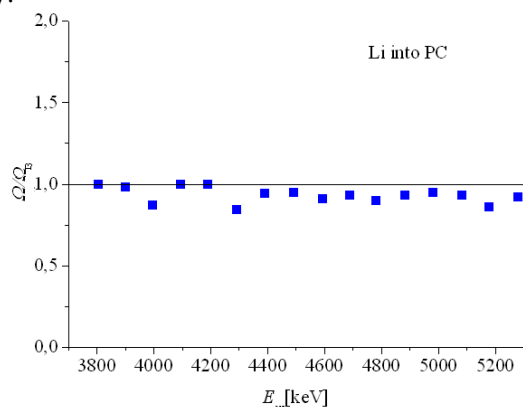


FIGURE 6. The reduced energy straggling Ω/Ω_B for Li ions in PC versus the mean energy.

Figure 7 shows the results of the energy straggling measurements for C ions in PP. The deviations between the measured data and the Bohr results are 2–27%. The

measured energy straggling of C ions in PC foil are shown in Fig. 8. The deviations between the measured data and the Bohr results are 3–36%. It is shown in Figs. 7 and 8 that the energy straggling of C ions in polymeric foils differs more significantly in comparison with Bohr theory.

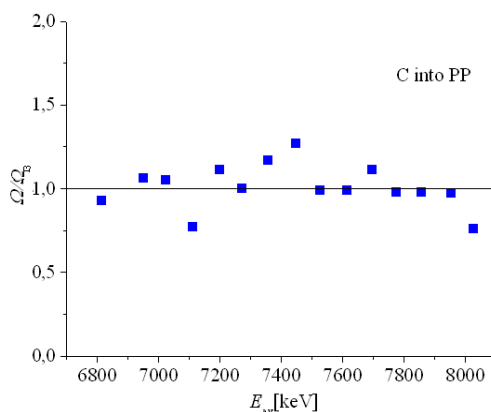


FIGURE 7. The reduced energy straggling Ω/Ω_B for C ions in PP versus the mean energy.

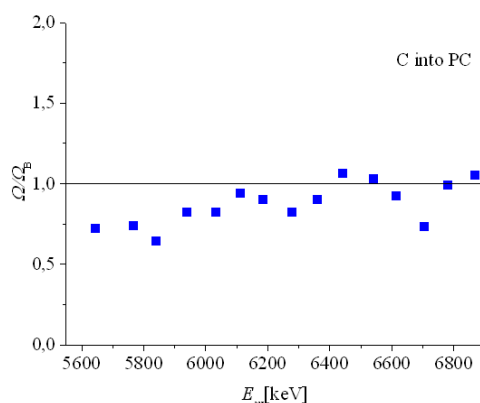


FIGURE 8. The reduced energy straggling Ω/Ω_B for C ions in PC versus the mean energy.

When comparing the energy straggling data for the C and Li ions, we observed better agreement between the experimental and simulated data for Li. If we compare the different foils used, the best agreement between the simulated and experimental data of energy straggling was observed for Li ions in the PC foil. Energy straggling increases significantly for the heavier C ions, which could be related to the additional processes of polymer foil degradation that take place during heavy ion impact in the polymeric structure. The differences can be explained by the chemical changes, modification of the foil structure [19] or multiple ion scattering. Use of the Bohr theory for energetic straggling of ions was based on three assumptions: (i) the velocity of the projectile is much greater than that of the orbital electrons of the target atoms; (ii) the energy loss is very small in comparison to the total energy of the projectile; and (iii) the target atoms are randomly distributed and no channeling is involved in the penetration process [20]. All assumptions are well fulfilled for Li ions. In the case of

C ions, the Bohr theory limitation could be connected to the higher discrepancy between experimental values of energy straggling and Bohr straggling data.

CONCLUSION

The experimental method based on an indirect transmission technique has been proposed and tested to measure energy loss and straggling in thin PC and PP foils. In this study, we have successfully set up a simple detecting system based on a half-covered detector to measure the energy loss of ions in matter. Experimental stopping power and straggling data have been obtained in thin PC and PP foils for heavy ions, specifically Li and C. The experimentally obtained stopping power data are in very good agreement with the SRIM 2010 calculations for Li ions. For C ions in PP foils, we have observed slightly underestimated experimental data. The energy straggling of the Li ions is in good agreement with Bohr's theory, and the energy straggling of C has significant fluctuations from the theoretical data due to the possible degradation processes caused by heavy ion interactions in polymeric foils, i.e. chemical changes, modification of the foil structure [18] or multiple ion scattering.

ACKNOWLEDGEMENT

This research has been supported by GA106/09/0125 and by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic Grant LC 06041.

REFERENCES

1. J. F. Ziegler and J. M. Manoyan, *Nucl. Instr. Meth. B* **35**, 215 (1988).
2. M. Mayer, *SIMNRA version 6.06*, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik Garching, Germany, 2006 Available at: <http://www.rzg.mpg.de/~mam/>.
3. P. K. Diwan and V. Sharma, *Nucl. Instr. Meth. B* **194**, 60-64 (2002).
4. H. Ammi and S. Mammeri, *Nucl. Instr. Meth. B* **213**, 60-64 (2004).
5. P. K. Diwan and V. Sharma, *Nucl. Instr. Meth. B* **244**, 289-293 (2006).
6. J.Y. Hsu and J. H. Liang, *Nucl. Instr. Meth. B* **256**, 153-156 (2007).
7. P. K. Diwan and V. Sharma, *Nucl. Instr. Meth. B* **258**, 293-298 (2007).
8. V. Sharma and Prathiba, *Nucl. Instr. Meth. B* **266**, 3988-3992 (2008).
9. J.Y. Hsu and Y. C. Yu, *Nucl. Instr. Meth. B* **266**, 1166-1169 (2008).
10. V. Sharma and P. K. Diwan, *Nucl. Instr. Meth. B* **266**, 1933-1937 (2008).
11. M. Msimanga and C. M. Comrie, *Nucl. Instr. Meth. B* **268**, 1772-1775 (2010).
12. I. Kyriakou and C. Celedón, *Nucl. Instr. Meth. B* **268**, 1781-1785 (2010).
13. J. Y. Hsu and Y. C. Yu, *Nucl. Instr. Meth. B* **268**, 1786-1789 (2010).
14. J. F. Ziegler *et al.*, *SRIM: The stopping and range of ions in matter*, Version SRIM- 2010. Available at: <http://www.srim.org/>.
15. N. Bohr, *Kgl. Dan. Vid Selsk. Mat.-Fys. Medd.* **18**, 8 (1948).
16. Goodfellow Cambridge Limited, Huntington, England, 2006, <http://www.goodfellow.com>.
17. F. Besenbacher, J. U. Andersen and E. Bonderup, *Nucl. Instr. Meth. B* **168**, 1-15 (1980).
18. Y. Wang and M. Nastasi: *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*, Materials Research Society, Pittsburgh, 2009.
19. K. Sharma, Neetu, *Applied Radiation and Isotopes* **68**, 2252-2254 (2010).
20. W. K. Chu, *Physical Review A* **13**, 6 (1975).

Literatura

- [1] *TECHNICAL DESCRIPTION: TANDETRON ACCELERATOR SYSTEM UP TO 6.0 MV/TV, HIGH-VOLTAGE ENGINEERING DOCUMENTATION BO. 1060MT-B-20*, Amersfoort, The Netherlands, 2002.
- [2] *MODEL 358 DUOPLASMATRON ION SOURCE, HIGH-VOLTAGE ENGINEERING DOCUMENTATION NO. A-4-35-090-0002*, Amersfoort, The Netherlands, 2002.
- [3] Tesmer, J.R. et al., *HANDBOOK OF MODERN ION BEAM MATERIALS ANALYSIS*, Material Research Society, Pittsburg, Pennsylvania, 1995.
- [4] Andersen, H.H., Ziegler, J.F., *HYDROGEN STOPPING POWERS AND RANGES IN ALL ELEMENTS*, Volume: 3 of The Stopping and Ranges of Ions in Matter, Pergamon Press, New York, 1977.
- [5] Ziegler, J.F., *THE STOPPING OF ENERGETIC LIGHT IONS IN ELEMENTAL MATTER*, Version SRIM-2012. Available at: <http://www.srim.org/>.
- [6] Saarilahti, J., Rauhala, E., *NUCL. INSTRUM. METH. PHYS. RES. B*, Volume: 64 (1992), Pages: 734.
- [7] Mayer, M., *SIMNRA VERSION 6.03*, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany, 2006 Available at: <http://www.rzg.mpg.de/mam/>.
- [8] IBANDL, <http://www-nds.iaea.org/ibandl/>
- [9] T. Pollock, *RC 43 Manual*, National Electrostatics Corporation, Middleton, USA, 2007.
- [10] Feldmann, L.C., Mayer, J.W., Picraux, S.T., *MATERIAL ANALYSIS BY ION CHANNELLING*, Academic Press, New York, 1982.
- [11] Tirira, J. et al., *FORWARD RECOIL SPECTROSCOPY: APPLICATIONS TO HYDROGEN DETERMINATION IN SOLIDS*, Plenum Press, New York, 1996.

- [12] Bočan, J., *THE DEVELOPMENT OF TIME OF FLIGHT TELESCOPE FOR ELASTIC RECOIL DETECTION ANALYSIS*, FJFI, ČVUT, Praha, Diplomová práce, 2007.
- [13] Popok, V., *REVIEW ADVANCED MATERIAL SCIENCE*, Volume: 30 (2012), Pages: 1-26.
- [14] Teixeira, F.S., Salvadori, M.C., Cattani, M., Brown, I.G., *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, Volume: 105 (2009), 064313.
- [15] Tsonev, L., *OPTICAL MATERIALS*, Volume: 30 (2008), Page: 892.
- [16] Wong, K.K., *PROPERTIES OF LITHIUM NIOBATE*, INSPEC, London, 2002.
- [17] Kreibig, U., Vollmer, M., *OPTICAL PROPERTIES OF METAL CLUSTERS*, Springer-Verlag, Berlin, 1995.
- [18] Colomban, P., *JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS*, Volume: 323 (2003), Page: 180.
- [19] Gonella, F., *REVIEWS ON ADVANCED MATERIALS SCIENCE*, Volume: 14 (2007), Page: 134.
- [20] Mazzoldi, P., Mattei, G., *PHYSICA STATUS SOLIDI A*, Volume: 3 (2007), Pages: 621-630.
- [21] Kasap, S., Capper, P., *SPRINGER HANDBOOK OF ELECTRONIC AND PHOTONIC MATERIALS*, Springer, New York, 2006.
- [22] Withrow, S.P., White, C.W., Meldrum, A., Budai, J.D., Hembree Jr., D.M., Barbour, J.C., *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, Volume: 86 (1999), Pages: 396.
- [23h] Malinsky, P., Mackova, A., Bocan, J., Svecova, B., Nekvidova, P., *NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH SECTION B*, Volume: 267 (2009), Pages: 1575-1578.
- [24h] Svecova, B., Nekvidova, P., Mackova, A., Malinsky, P., Kolitsch, A., Machovic, V., Stara, S., Mika, M., Spirkova, J., *JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS*, Volume: 356 (2010), Pages: 2468-2472.
- [25] Stara-Janakova, S., Spirkova, J., Svecova, B., Mika, M., Oswald, J., Mackova, A., *OPTICAL MATERIALS*, Volume: 32 (2009), Pages: 85-88.

- [26] Svecova, B., *STUDY OF RELATIONS BETWEEN COMPOSITION AND PROPERTIES OF OPTICAL LAYERS FABRICATED BY VARIOUS APPROACHES*, Institute of Chemical Technology, Prague, Faculty of Chemical Technology, Prague, PhD thesis, 2010.
- [27] Malinsky, P., Mackova, A., Nekvindova, P., Svecova, B., Kormunda, M. et al., *AIP CONFERENCE PROCEEDINGS SERIES*, Volume: 1412 (2011), Page: 327.
- [28] Cajzl, J., *ERBIUM VE STRUKTUŘE NIOBIČNANU LITHNÉHO A JEHO LUMINISČENČNÍ VLASTNOSTI*, VŠCHT, Praha, Diplomová práce, 2012.
- [29] Kenyon, A.J., *PROGRESS QUANTUM ELECTRONICS*, Volume: 26 (2002), Page: 225.
- [30] Tsonev, L., *OPTICAL MATERIALS*, Volume: 30 (2008), Page: 892.
- [31] Palatnikov, M.N., Crystal, J., *GROWTH*, Volume: 291 (2006), Pages: 390–397.
- [32] Baumann, I., Brinkmann, R., Dinand, M., Sohler, W., Beckers, L., Buchal, Ch., et al., *APPLIED PHYSICS A*, Volume: 64 (1997), Pages: 33–44.
- [33] Sada, C., Caccavale, F., Segato, F., Allieri, B., Depero, L. E., *OPTICAL MATERIALE*, Volume: 19 (2002), Pages: 23–31.
- [34] <http://members.home.nl/p.j.m.smulders/FLUX/HTML/>
- [35] Mackova, A., Groetzschel, R., Eichhorn, F. et al., *SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS*, Volume: 36 (2004), Pages: 949-951.
- [36h] Mackova, A., Salavcova, L., Spirikova, J., Groetzschel, R., Eichhorn, F., *NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICAL RESEARCH SECTION B*, Volume: 249 (2006), Pages: 339-342.
- [37h] Salavcova, L., Spirikova, J., Ondracek, F., Mackova, A., Vacik, J., Kreissig, U., Eichhorn, F., Groetzschel, R., *OPTICAL MATERIALS*, Volume: 29 (2007), Pages: 913-918.
- [38h] Mackova, A., Malinsky, P., Svecova, B., Nekvidova, P., Groetzschel, R., *NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH SECTION B*, Volume: 268 (2010), Pages: 2042-2045.
- [39h] Nekvidova, P., Svecova, B., Cajzl, J., Mackova, A., Malinsky, P., Oswald, J., Kolistsch, A., Spirikova, J., *OPTICAL MATERIALS*, Volume: 34 (2012), Pages: 652-659.

- [40] Wong, C.P., *POLYMERS FOR ELECTRONIC AND PHOTONIC APPLICATIONS*, Academic Press, Boston, 1993.
- [41] Stutzmann, N., Tervoort, T. A., Bastiaansen, K., Smith, P., *NATURE*, Volume: 407 (2000), Page: 613.
- [42] Efimenko, K., Rybka, V., Svorcik, V., Hnatowicz, V., *APPLIED PHYSICS A*, Volume: 68 (1999), Page: 479.
- [43] Kim, S.H., Asay, D. B., Dugger, M. T., *NANO TODAY*, Volume: 2 (2007), Page: 22.
- [44] Prosyčevs, I., Puišo, J., Tamulevičius, S., Juraitis, A., Andrulevičius, M., Čyžiūtė, B., *THIN SOLID FILMS*, Volume: 495 (2006), Pages: 118-123.
- [45] Akamatsu, K., Tsuboi, N., Hatakenaha, Y., Deki, S., *THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B*, Volume: 104 (2000), 10168.
- [46] Wilson, S.A. et al., *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING REPORTS* Volume: 56 (2007), Page: 1.
- [47] Malinsky, P., *STUDIUM PROCESŮ VE STRUKTURÁCH POLYMER/KOV MODIFIKOVANÝCH PLASMATICKÝM VÝBOJEM S VYUŽITÍM JADERNÝCH ANALYTICKÝCH METOD*, Univerzita J. E. Purkyně, Ústí nad Labem, Diplomová práce, 2007.
- [48] Okay, C., Rameev, B.Z., Khaibullin R.I., Okutan, M., Yildiz, F., Popok, V.N., Aktas, B., *PHYSICA STATUS SOLIDI A*, Volume: 203 (2006), Page: 1525.
- [49] Mackova, A., Malinsky, P., Bocan, J., Svorcik, V., Pavlik, J., Stryhal, Z., Sajdl, P., *PHYSICA STATUS SOLIDI C*, Volume: 5 (2008), Pages: 964–967.
- [50] Popok, V.N., Jensen, J., Vuckovic, S., Mackova, A., Trautmann, C., *JOURNAL OF PHYSICS D*, Volume: 42 (2009), 205303.
- [51] Moller, W., Eckstein, W., Biersack, J.P., *Computer Physics Communications*, Volume: 51 (1988), Page: 355.
- [52h] Malinsky, P., Mackova, A., Hnatowicz, V., Khaibullin, R. I., Valeev, V.F., Slepicka, P., Svorcik, V., Slouf, M., Perina, V., *NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS RESEARCH SECTION B*, Volume: 272 (2012), Pages: 396-399.

- [53] Popok, V., *REVIEWS ON ADVANCED MATERIALS SCIENCE*, Volume: 30 (2012), Pages: 1-26.
- [54h] Mackova, A., Bocan, J., Khaibullin, R. I., Valeev, V.F., Slepicka, P., Sajdl, P., Svorcik, V., *NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS RESEARCH SECTION B*, Volume: 267 (2009), Pages: 1549-1552.
- [55] Fink, D., *FUNDAMENTALS OF ION-IRRADIATED POLYMERS*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2004.
- [56h] Hnatowicz, V., Havranek, V., Bocan, J., Mackova, A., Vacik, J., Svorcik, V., *NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS RESEARCH SECTION B*, Volume: 266 (2008), Pages: 283-287.
- [57h] Mackova, A., Havranek, V., Svorcik, V., Djourelov, A., Suzuki, T., *NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS RESEARCH SECTION B*, Volume: 240 (2005), Pages: 245-249.
- [58] Mikšova, R., *STUDIUM ENERGETICKÝCH ZTRÁT IONTŮ V RŮZNÝCH TYPECH MATERIÁLU*, Přírodovědecká fakulta, Univerzita J. E. Purkyně, Ústí nad Labem, Diplomová práce, 2009.
- [59h] Miksova, R., Mackova, A., Hnatowicz, V., *AIP CONFERENCE PROCEEDINGS SERIES*, Volume: 1412 (2011), Pages: 113-120.
- [60] Kyriakou, I., Celedón, C., *NUCLEAR INSTRUMENTS AND METHODS IN PHYSICS RESEARCH SECTION B*, Volume: 268 (2010), Pages: 1781-1785.
- [61] Hsu, J.Y., Yu, Y.C., *NUCLEAR INSTRUMENTS AND METHODS IN PHYSICS RESEARCH SECTION B*, Volume: 266 (2008), Pages: 1166-1169.
- [62] Wang, Y., Nastasi, M., *HANDBOOK OF MODERN ION BEAM MATERIALS ANALYSIS*, Materials Research Society, Pittsburgh, 2009.