

Температурный сенсор на основе полимерной дифракционной решетки с наночастицами серебра

В.И.Нуждин, В.Ф.Валеев, М.Ф.Галаяутдинов, Ю.Н. Осин, А.Л.Степанов

Предложена методика изготовления оптического температурного бесконтактного сенсора на основе полимерной подложки из полиметилметакрилата (ПММА) с дифракционным оптическим элементом, сформированным низкоэнергетической высокодозовой имплантацией ионами серебра через поверхностную маску. Ионная имплантация проводилась с энергией 30 кэВ, дозой облучения 5.0×10^{16} ион./см² при плотности тока в ионном пучке 2 мкА/см² через поверхностную металлическую маску в виде сетки с квадратными периодическими отверстиями (ячейками) размером 25 мкм. В процессе имплантации в периодических немаскированных областях облучаемого ПММА образовывались наночастицы серебра. Функционирование температурного сенсора на дифракционных микроструктурах из полимера с наночастицами серебра продемонстрировано при его зондировании излучением He–Ne-лазера в диапазоне от 20 °С до 95 °С.

Ключевые слова: лазерная термометрия, температурный сенсор, наночастицы серебра, плазмонное поглощение, оптическая дифракция, оптические полимерные материалы.

1. Введение

Определение температуры является важнейшей задачей при изучении физических процессов, связанных с нагреванием или охлаждением вещества. Данная задача может решаться бесконтактным способом путем измерения другой физической величины, зависимой от температуры по известным законам. Для этого на практике применяются разнообразные методы, такие как пирометрия [1], рамановское рассеяние света [2], нелинейно-оптическая диагностика [3] и др. Определенное место среди оптических дистанционных методов определения температуры занимает лазерная дифракционная термометрия, использующая для этого различные оптические дифракционные микроструктуры, например брэгговские решетки [4], внедренные или нанесенные на поверхность материалов. Устройства, состоящие из материалов со встроенными дифракционными оптическими элементами (ДОЭ), называются температурными сенсорами и различаются диапазонами измерения температур различных материалов.

Для формирования периодических ДОЭ на поверхности разных материалов используются различные технологические способы, такие как электронная литография [5], осаждение коллоидных микросфер [6], селективный отжиг в газовой атмосфере [4], двухфотонная полимеризация фемтосекундными лазерными импульсами [7] и др.

В.И.Нуждин, В.Ф.Валеев, М.Ф.Галаяутдинов. Казанский физико-технический институт им. Е.К.Завойского Казанского научного центра РАН, Россия, 420029 Казань, ул. Сибирский тракт, 10/7
Ю.Н. Осин, А.Л.Степанов. Казанский физико-технический институт им. Е.К.Завойского Казанского научного центра РАН, Россия, 420029 Казань, ул. Сибирский тракт, 10/7; Междисциплинарный центр «Аналитическая микроскопия», Казанский (Приволжский) федеральный университет, Россия, 420018 Казань, ул. Парижской Коммуны, 9; e-mail: aanstep@gmail.com

Поступила в редакцию 21 августа 2017 г., после доработки – 16 сентября 2017 г.

Для изготовления ДОЭ особый интерес представляет технология, основанная на ионной имплантации через поверхностную маску. Данный метод был успешно реализован при облучении кремния ионами фосфора [8] и алмаза ионами бора [9], а также на стеклянной (SiO₂) подложке, имплантированной ионами меди и серебра [10, 11]. В последнем случае в качестве периодических структур служили области, содержащие ионно-синтезированные наночастицы меди и серебра. Коллективное возбуждение электронов проводимости в таких наночастицах под действием электромагнитной волны света – поверхностный плазмонный резонанс (ППР) – и вызванное резонансное усиление локального поля существенно модифицируют диэлектрические константы эффективных сред на специфических частотах света, что приводит к повышенному фазовому контрасту в ДОЭ [10].

Метод имплантации подложек из кремния через маску – тонкую металлическую сетку – был успешно использован для изготовления оптического термометрического сенсорного устройства, обеспечивающего измерение температуры на отражение [8]. На поверхности таких подложек были сформированы аморфные ячейки, ограниченные сеткой монокристаллического кремния. Энергия имплантации (40 кэВ), доза имплантации (3.12×10^{15} ион./см²) и тип иона были выбраны с таким расчетом, чтобы сформировался аморфный слой, начиная от облучаемой поверхности кремния. При зондировании такой периодической дифракционной структуры пучком непрерывного He–Ne-лазера ($\lambda = 632.8$ нм) наблюдается дифракционная картина. Для измерения температуры материала сенсор на основе периодических кремниевых микроструктур (решетка) регистрирует изменение дифракционной картины Фраунгофера от решетки при оптическом отражении вследствие теплового расширения или сжатия полупроводниковой подложки. Для этого отслеживается угловое перераспределение дифракционных максимумов, возникающее при изменении геометрических размеров решетки в процессе ее нагрева или охлаждения. По величине

угла отклонения дифракционного пучка определяется изменение периода решетки, что позволяет установить температуру образца по известным формулам.

С целью создания более чувствительного оптического температурного сенсора, чем сенсор на кремнии [8], характеризующийся достаточно низким коэффициентом теплового расширения, в настоящей работе предложено сформировать ДОЭ на основе полимерной матрицы – полиметилметакрилата (ПММА), в периодических микрообластях которого присутствуют наночастицы серебра. Этот полимерный материал в настоящее время активно используется для построения различных типов оптических волноводов и управляющих светом фотонных элементов, таких как призмы, линзы и др. Выбор серебра обусловлен тем обстоятельством, что для наночастиц данного типа ППП в видимом диапазоне спектра, а следовательно, и вклад в диэлектрические константы ПММА в композиционном материале проявляются в наибольшей степени среди благородных металлов [12]. Потенциальная возможность синтеза наночастиц серебра в ПММА при помощи ионной имплантации ранее была продемонстрирована в работах [13, 14].

Для формирования температурного сенсора в настоящей работе была использована низкоэнергетическая высокодозовая имплантация ионами серебра через поверхностную маску, приводящая к синтезу металлических наночастиц в периодических ячейках ДОЭ.

2. Эксперимент

Для формирования и демонстрации ДОЭ на ПММА были выбраны оптически прозрачные подложки толщиной 1 мм. Имплантация проводилась ионами Ag^+ с энергией 30 кэВ, дозой облучения 5.0×10^{16} ион./см² при плотности тока в ионном пучке 2 мкА/см² в остаточном вакууме 10^{-5} Па на ионном ускорителе ИЛУ-3 по методике, ранее описанной в [13], но через поверхностную маску – медно-никелевую сетку с размерами квадратных ячеек 25 мкм. Размеры имплантируемой области образца (температурного сенсора) при этом составляли 1×1 см. Спектры оптического пропускания образцов ПММА и Ag:ПММА были измерены на волноводном спектрофотометре AvaSpec-2048 (Avantes, Нидерланды). Локальная морфология поверхности была исследована методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) FastScan (Bruker Corp.). Анализ функционирования оптического температурного сенсора на полимерном ДОЭ проводился при его зондировании пучком He–Ne-лазера ($\lambda = 632.8$ нм).

3. Результаты и обсуждение

Моделирование концентрационного профиля распределения по глубине имплантированного серебра с энергией 30 кэВ в ПММА с помощью компьютерного алгоритма SRIM-2013 показало, что в приповерхностном имплантированном слое полимера происходит накопление атомов серебра, приводящее к зарождению и росту наночастиц серебра. Глубина проникновения имплантированных ионов в ПММА, как это было установлено ранее по спектрам резерфордского обратного рассеяния [13], а следовательно, и толщина активного слоя с наночастицами формируемого ДОЭ в ПММА для данных условий имплантации составляют ~100 нм.

На рис.1 приведены спектры оптического пропускания для необлученного ПММА, а также для имплантиро-

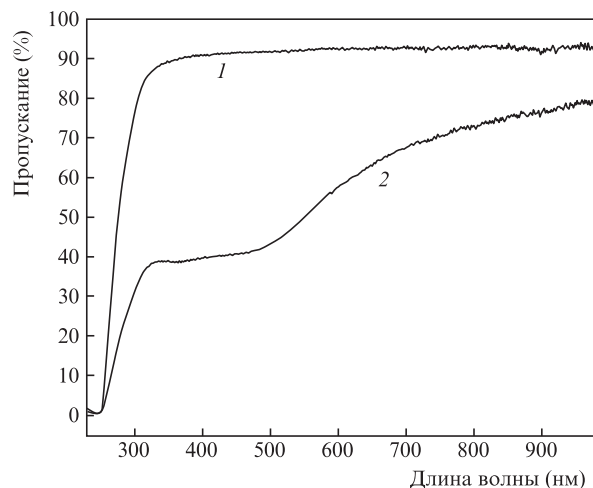


Рис.1. Спектры оптического пропускания необлученного ПММА (1) и ПММА с ионно-синтезированными наночастицами серебра (2).

ванного ионами серебра Ag:ПММА. Видно, что в отличие от исходной матрицы ПММА образец Ag:ПММА характеризуется наличием в видимой области спектра селективной полосы поглощения с максимумом в районе ~500 нм. Данная полоса указывает на формирование в ПММА наночастиц серебра, и она обусловлена проявлением эффекта ППП в металлических наночастицах [12–15]. Дополнительно, в процессе имплантации полимера, происходит понижение его оптической прозрачности, вызванное разрушением структуры полимерных цепей, и образование углеродных фрагментов (карбонизация) [16].

Как подробно описано в работе [15], при прямых столкновениях ускоренных ионов металла во время имплантации с атомами облучаемого материала и при пересечении их электронных орбит внедренные ионы практически мгновенно захватывают освободившиеся в матрице электроны и нейтрализуются в атомы. Превышение концентрацией атомов серебра предела его растворимости в полимере приводит к появлению зародышей роста (состоящих как минимум из трех атомов) металлических наночастиц. Последовательное поступление имплантированных ионов серебра в полимер, их нейтрализация и присоединение к временно живущим зародышам приводит к росту и окончательному формированию стабильных наночастиц серебра. Процесс роста наночастиц определяется одновременно коэффициентом диффузии и локальной концентрацией атомов серебра, аналогично тому, как это происходит с металлами в пересыщенных коллоидных растворах.

Как следует из результатов, полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа на поверхности ПММА в области не прикрытой сетчатой маской полимера, средний размер ионно-синтезированных наночастиц серебра при используемой дозе имплантации составляет ~10 нм [13]. Из анализа микродифракции следует, что сферические наночастицы имеют гранцентрированную кубическую решетку с постоянной, соответствующей металлическому серебру. Образования каких-либо химических соединений с ионами серебра при ионной имплантации полимера не происходит.

АСМ-изображение поверхности образца Ag:ПММА в области, не защищенной маской, приведено на рис.2. В отличие от относительно ровной поверхности необлученного ПММА, шероховатость которой не превышала

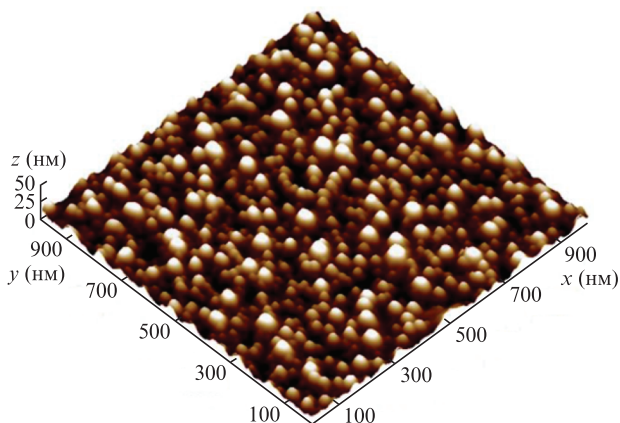


Рис.2. АСМ-изображение поверхности ПММА после имплантации ионами серебра в области полимера, не покрытого сеткой.

1.5 нм, морфология имплантированной области Ag: ПММА характеризуется наличием полусферических образований – наночастиц серебра. Поверхностная плотность N наночастиц составляет $\sim 25 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$. Рост наночастиц серебра в имплантированном слое и оголение части из них на поверхности ПММА (рис.2) согласуются с появлением в оптическом спектре ППР-поглощения (рис.1). Оголение обусловлено повышенным распылением ПММА по сравнению с распылением наночастиц серебра.

Наблюдаемая на АСМ периодическая микроструктурированная поверхность ПММА, имплантированного ионами серебра через маску, показана на рис.3. Видно, что облученная поверхность образца представляет собой упорядоченную решетку с ячейками размером 25 мкм, ограниченными полосками неимплантированного полимера. Ионно-облученная квадратная область ячеек представляет собой полимер с наночастицами серебра, показанными на рис.2 и характеризуемыми селективным ППР-поглощением (рис.1).

Как известно, имплантация ионов серебра в диэлектрик и образование в нем металлических наночастиц приводят к увеличению его показателя преломления вплоть до $\sim 1.7-1.9$ для видимой области спектра (особенно на частотах плазмонного резонанса) [17]. Очевидно, что в результате ионной имплантации ПММА через маску формируется

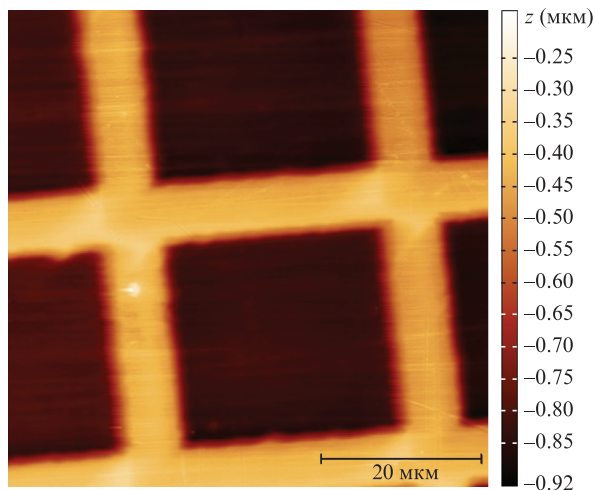


Рис.3. АСМ-изображение поверхности ПММА (фрагмента периодической микроструктуры), имплантированного ионами серебра через поверхностную маску.

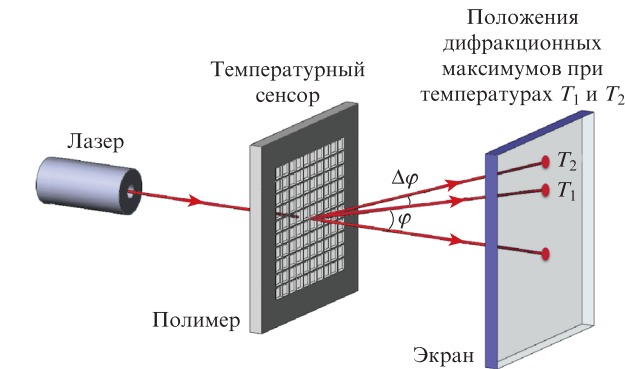


Рис.4. Схема, демонстрирующая принцип измерения температуры T по контролю углового перераспределения на экране дифракционных максимумов $\Delta\varphi$, которое возникает из-за изменения геометрических размеров решетки при ее нагреве или охлаждении.

мируется микроструктура с фазовым контрастным периодически изменяемым распределением оптических констант среды – между ячейками решетки с наночастицами серебра и ее стенками из ПММА ($n_{\text{ПММА}} = 1.5$). Поэтому сформированная микроструктура с синтезированными наночастицами серебра может быть использована на практике в качестве ДОЭ, интегрированной в конструкцию оптического температурного бесконтактного сенсора.

Температура образца определяется созданным температурным сенсором с ДОЭ по изменению дифракционной картины Фраунгофера (рис.4). Вследствие увеличения или уменьшения периода (размера) решетки, вызванного ее тепловым расширением или сжатием при изменении температуры, происходит перераспределение максимумов в дифракционной картине на контрольном экране. Текущая температура T образца определяется по величине угла отклонения φ дифракционного зондирующего пучка лазера и по перераспределению дифракционных максимумов на угол $\Delta\varphi$ на экране (рис.4).

Зависимость изменения угла дифракции $\Delta\varphi$ от изменения температуры ΔT выражается формулой [8]:

$$\Delta\varphi = \frac{k\lambda\alpha\Delta T}{\sqrt{d^2 - k^2\lambda^2}}, \tag{1}$$

где k – порядок дифракционного максимума; λ – длина волны; α – коэффициент теплового расширения; d – период решетки.

Как видно из формулы (1), коэффициент α пропорционален $\Delta\varphi$. Очевидно, что при всех прочих равных условиях (для k , λ и d) термометрическое устройство, сформированное на основе материала с большим значением α , обладает более высокой чувствительностью. В рассматриваемом нами случае подложка ПММА имеет $\alpha_{\text{ПММА}} = 5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, что более чем на порядок превышает коэффициент теплового расширения кремния: $\alpha_{\text{Si}} = 4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [8]. Поэтому температурный сенсор, изготовленный на основе ПММА, обеспечивает большую чувствительность (в области рабочих температур полимера), чем кремниевый ДОЭ. Отметим, что для ПММА верхнее значение рабочей температуры не превышает 120°C , что соответствует температуре деструкции и разрушения полимера. Это и определяет температурный диапазон применения на практике полимерного ДОЭ.

Проверка работоспособности термометрического устройства на основе имплантированного ПММА, содержа-

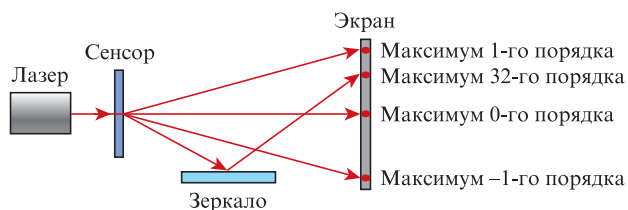


Рис.5. Схема установки для наблюдения работы оптического термометрического устройства на просвет через полимерный образец с периодической дифракционной микроструктурой.

щего ДОЭ, проводилась при зондировании полимера на просвет пучком He-Ne-лазера ($\lambda = 632.8$ нм). На рис.5 приведена схема экспериментальной установки для изучения работы в режиме стационарного нагрева и охлаждения оптического температурного сенсора на просвет по отклонению дифракционных максимумов на контрольном экране при изменении температуры ПММА.

Положение дифракционных максимумов наблюдалось на экране, расположенном на расстоянии 65 см от образца. С целью улучшения визуализации работы температурного сенсора на экране оценивалось положение конкретного дифракционного максимума 32-го порядка относительно центрального максимума 0-го порядка. Для этого дифракционный пучок 32-го порядка перенаправляется зеркалом на экран в область вблизи максимума 0-го порядка. Картина смещения дифракционных максимумов на экране во время нагрева или охлаждения образца фиксировалась на цифровую камеру. Нагрев образца, закрепленного на медной подложке, проводился электрической спиралью в интервале температур от 20°C до 95°C. Температура образца контролировалась термопарой.

Совмещенные дифракционные картины расположений максимумов 0-го, 1-го и 32-го порядков, зафиксированные температурным сенсором при нагреве ПММА, приведены на рис.6. С повышением температуры ПММА отчетливо наблюдается смещение дифракционного максимума 32-го порядка в сторону максимума 1-го порядка. Регистрируемое смещение пучка на 1 мм для данной оптической конфигурации эксперимента (рис.5) обусловлено изменением температуры примерно на 25°C. На рис.7 приведена экспериментальная температурная зависимость смещения дифракционного максимума 32-го порядка, по-

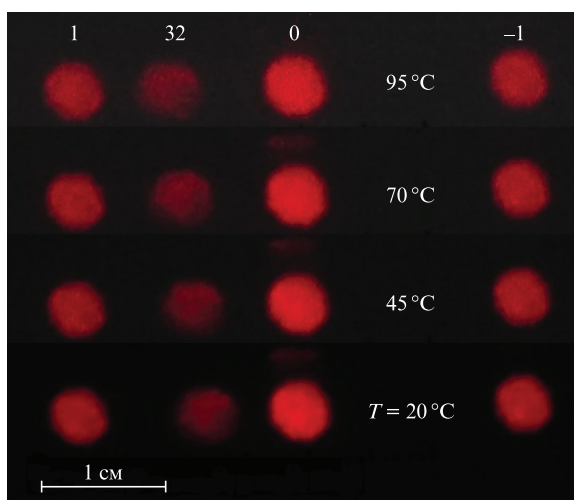


Рис.6. Дифракционные картины расположений максимумов 0-го, ± 1 -го и 32-го порядков на контрольном экране, зафиксированные при нагреве ПММА до температур 20°C, 45°C, 70°C и 95°C.

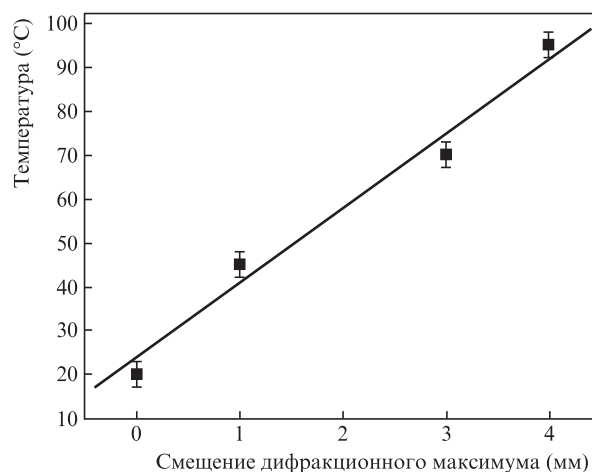


Рис.7. Температурная зависимость смещения дифракционного максимума 32-го порядка.

строенная по экспериментальным данным рис.6. Видно, что зависимость линейна, при этом погрешность измерения температуры составляет 4%–5%, что определяет чувствительность данного сенсора.

Сформированная имплантацией при заданных режимах микроструктура с периодически изменяемым показателем преломления за счет ионно-синтезированных наночастиц серебра представляет собой плазмонный ДОЭ, который может быть использован в качестве оптического температурного сенсора. Отметим, что дифракционное изображение (рис.6) получено в видимом диапазоне на длинах волн ППР-поглощения наночастиц серебра.

Таким образом, в настоящей работе рассмотрен процесс ионного синтеза наночастиц серебра в ПММА и продемонстрирована методика создания двумерного плазмонного ДОЭ при низкоэнергетической ионной имплантации полимера через металлическую маску. Получены микроструктуры, фазовый контраст в которых обеспечивается имплантированными областями полимера, содержащими обладающие плазмонным резонансным поглощением наночастицы серебра. Поэтому, манипулируя режимами ионной имплантации, синтезируя наночастицы различного размера и меняя тем самым эффективный показатель преломления отдельных элементов в ДОЭ, можно управлять его оптическими и дифракционными характеристиками и, следовательно, спектральными характеристиками температурного сенсора. По заявленной в настоящей работе конструкторской идее авторами работы получено положительное решение на патент на изобретение по созданию температурного сенсорного устройства на основе ПММА с наночастицами серебра [18].

Авторы выражают благодарность Б.Ф.Фаррахову за помощь в проведении оптических измерений.

Работа была выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты № 17-08-00850 и 15-48-02525_поволжье).

1. *Pyrometer – Handbook. Non-contact thermometry* (Frankfurt am Main: IMPAC Infrared GmbH, 2004).
2. Lo H.W., Compaan A.J. *Appl. Phys.*, **51** (3), 1565 (1980).
3. Koroteev N. *Interaction of strong laser radiation with solids and nonlinear optical diagnostics of solids* (Berlin: Springer-Verlag, 2013).
4. Lanin A.V., Butov O.V., Golant K.M. *Appl. Opt.*, **45** (23), 5800 (2006).
5. Evlyukhin A.B., Bozhevolnyi S.I., Stepanov A.L., Krenn J.R. *Appl. Phys. B*, **84**, 29 (2006).

6. Ashurov M.S., Kazakova T.A., Stepanov A.L., Klimonsky S.O. *Appl. Phys. A*, **122**, 1054 (2016).
7. Stepanov A.L., Kiyani R., Ovsianikov A., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Osin Y.N., Chichkov B.N. *Appl. Phys. A*, **108**, 375 (2012).
8. Галаяутдинов М.Ф., Фаррахов Б.Ф., Фаттахов Я.В., Захаров М.В. *Оптика и спектроскопия*, **107** (4), 675 (2009) [*Opt. Spectrosc.*, **107** (4), 640 (2009)].
9. Степанов А.Л., Нуждин В.И., Галаяутдинов М.Ф., Курбатова Н.В., Валеев В.Ф., Воробьев В.В., Осин Ю.Н. *Письма в ЖТФ*, **43** (2), 38 (2017).
10. Stepanov A.L., Galyautdinov M.F., Evlyukhin A.B., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Osin Y.N., Evleukhin E.A., Kiyani R., Kavetsky T.S., Chichkov B.N. *Appl. Phys. A*, **111**, 261 (2013).
11. Wang J., Mu X., Wang G., Liu C. *Opt. Mater.*, **73**, 466 (2017).
12. Kreibig U., Vollmer M. *Optical properties of metal clusters* (Berlin: Springer-Verlag, 1995).
13. Stepanov A.L., Abdullin S.N., Petukhov V.Y., Osin Y.N., Khaibullin R.I., Khaibullin I.B. *Phil. Mag. B*, **80**, 23 (2000).
14. Boldyryeva H., Umeda N., Plaksin O.A., Takeda Y., Kishimoto N. *Surf. Coat. Technol.*, **196**, 373 (2005).
15. Степанов А.Л. *Фотонные среды с наночастицами, синтезированные ионной имплантацией* (Саарбрюккен: Lambert Acad. Publ., 2014).
16. Kavetsky T., Tsmots V., Kinomura A., Kobayashi Y., Suzuki R., Mohamed H.F.M., Sausa O., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Stepanov A.L. *J. Phys. Chem. B*, **118**, 4194 (2014).
17. Townsend P.D., Chandler P.J., Zhang L. *Optical Effects of Ion Implantation* (Cambridge: Cambridge University Press, 1994).
18. Степанов А.Л., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Галаяутдинов М.Ф. *Изобретения, полезные модели. Официальный бюллетень Федеральной службы по интеллектуальной собственности (Роспатент)* (М.: ФИПС, 2017, заявка 2016107270, № 25).