

УДК 539.124.143

© Жачкин В.А., Богомолова Л.Д., Тарасова В.В.

## ИМПЛАТАЦИЯ КОБАЛЬТА В ОКСИДНЫЕ СТЕКЛА

*Аннотация:* Оксидные стекла имплантировались ионами  $\text{Co}^+$  при потоках ( $F$ ) в диапазоне от  $2 \times 10^{15}$  до  $3 \times 10^{17}$   $\text{см}^{-2}$  при энергии  $E = 150$  кэВ. Линии ЭПР с  $g \sim 4$  наблюдались при 4,2 К для образцов, имплантированных при  $F = (2 \div 8) \times 10^{15}$   $\text{см}^{-2}$ , и были приписаны ионам  $\text{Co}^{2+}$  в искаженном октаэдрическом или тетраэдрическом окружении. Полученные данные по электронной микроскопии на пропускании (ТЭМ), оптической спектроскопии и ЭПР свидетельствуют об образовании наночастиц металлического  $\text{Co}$  при  $F > 10^{16}$   $\text{см}^{-2}$ . Линии ФМР с  $g \sim 2,2$  наблюдались в интервале температур  $4,2 \div 77$  К и даже при 295 К для силикатного стекла.

*Ключевые слова:* ионная имплантация, наночастицы, кобальт, ЭПР.

© V. Zhachkin, L. Bogomolova, V. Tarasova

## IMPLANTATION OF COBALT INTO OXIDE GLASSES

*Abstract.* Oxide glasses were implanted with  $\text{Co}^+$  ions at nominal fluences ( $F$ ) ranging from  $2 \times 10^{15}$  to  $3 \times 10^{17}$   $\text{cm}^{-2}$  at energy  $E = 150$  keV. The lines of EPR with  $g \sim 4$  were observed at 4.2 K for the samples implanted to  $F = (2 \div 8) \times 10^{15}$   $\text{cm}^{-2}$  and were attributed to  $\text{Co}^{2+}$  ions in distorted octahedral or tetrahedral environment depending on substrate. Results of TEM, optical spectroscopy and EPR indicate the formation of Co metallic nanoparticles at  $F > 10^{16}$   $\text{cm}^{-2}$ . FMR line with  $g \sim 2.2$  was observed in temperature region  $4.2 \div 77$  K and even at 295 K for silicate glass.

*Key words:* ion implantation, nanoparticles, cobalt, EPR

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время резко возрос интерес к исследованию стекол, подвергнутых воздействию потока ускоренных заряженных частиц. Под действием ионных пучков происходит изменение физических и химических свойств стекла в его приповерхностном слое, что делает перспективными различные применения стекол, например в интегральной оптике. Объектом многочисленных исследований стали стекла, в которых направленно создаются металлические или полупроводниковые включения нанометрового размера. Оптические или магнитные свойства таких материалов перспективны для применения в быстродействующих переключающих и записывающих устройствах для интегральных оптических и оптоэлектронных систем.

Кроме того, стекло является одним из материалов, который используется как связующее при захоронении радиоактивных отходов [1].

Одним из наиболее эффективных методов создания наночастиц является ионная имплантация [2].

Особый интерес для интегральной оптики представляют композитные материалы, содержащие переходные элементы в прозрачных диэлектрических матрицах. Так, композитные стекла, содержащие металлические кластеры нанометрового размера, обнаруживают большую нелинейную составляющую оптической проницаемости. Сравнительно недавно нанометровые коллоидные частицы стали применяться в пассивных оптических схемах в качестве мод световых колебаний. Однако в последние два-три десятилетия такие материалы стали разрабатываться и для активных волноводных систем. Образование наночастиц в стекле на основе переходных элементов, обладающих полупроводниковыми и магнитными свойствами, также может найти применение в оптоэлектронике и магнитооптике.

Целью настоящей работы является изучение эффектов взаимодействия ускоренных ионов  $\text{Co}$  с поверхностью стекла. Основным методом исследования является электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), который позволяет идентифицировать валентное и координационное состояние ионов переходных элементов, образование кластеров и наночастиц. Задача данной работы состоит в изучении состояний ионов  $\text{Co}$  при имплантации их в оксидные стекла в зависимости от энергии ( $E$ ), потока ( $F$ ) и плотности потока бомбардирующих частиц, а также от состава стекла.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нами были исследованы кварцевые стекла KB-типа, полученные в газопламенной печи и содержащие несколько сот млн.д. ОН групп, а также боросиликатное стекло состава (в мол.%)  $70 \text{ SiO}_2 - 10 \text{ B}_2\text{O}_3 - 20 \text{ Na}_2\text{O}$  (S-2) и борофосфатное стекло состава  $65 \text{ P}_2\text{O}_5 - 10 \text{ B}_2\text{O}_3 - 10 \text{ Al}_2\text{O}_3$  (P-1). Из стекол были изготовлены полированные пластины размером  $20 \times 10 \times 0.5$  мм или  $10 \times 5 \times 0.5$  мм. Пластины S-2 и P-1 подвергались облучению ионами  $\text{Co}^+$  при потоках  $F$ , лежащих в диапазоне от  $2 \times 10^{15}$  до  $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  при энергии  $E = 150$  кэВ. Кварцевое стекло облучалось ионами  $\text{Co}^+$  с энергией  $E = 200$  кэВ при  $F = (0,1 \div 6) \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Некоторые образцы после имплантации отжигались при  $800^\circ\text{C}$  (кварцевое стекло) или  $773^\circ\text{C}$  (S-2, P-1) в атмосфере  $\text{H}_2\text{-Ar}$ . Для уменьшения температуры разогрева пластины в процессе имплантации плотность тока выбиралась низкой ( $0,5 \div 5$  мкА). Температура, измеренная на поверхности подложки с помощью термопары, не превышала  $350$  К.

Оптические спектры в интервале длин волн от  $300$  до  $1000$  нм были измерены до и после имплантации с помощью спектрофотометра SP-8. Измерения профиля имплантированных ионов проводились с помощью вторичной ионной масс-спектропии (SIMS) в Падуанском университете (Италия) на установке CAMECA ims-4f. Калибровка профилей проводилась там же с помощью обратного резерфордовского рассеяния (RBS) с пучком  $^4\text{He}^+$  энергии  $2,2$  МэВ. После всех измерений на пластинах последние были измельчены и помещены в резонатор радиоспектрометра. Измерения ЭПР проведены при температуре  $295$  и  $77$  К на модифицированном спектрометре РЭ-1306, а также на спектрометрах ESP-300 и EMS Bruker, работающих в  $3$ -см диапазоне с высокочастотной модуляцией. Некоторые измерения были выполнены при  $4,2$  К, а также в интервале  $100 \div 473$  К.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Кварцевое стекло.

На рис.1 показан спектр ЭПР кварцевого стекла, имплантированного  $\text{Co}^+$  при  $F = 2 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , записанный при  $4,2$  К. Спектр представляет собой широкую ( $\Delta H \approx 120$  мТ) слабо асимметричную линию, пересекающую базовую линию при  $g \sim 4,4$ . Эта линия не наблюдалась при  $77$  К. Ион  $\text{Co}^{2+}$  с электронной конфигурацией  $d^7$  и основным состоянием  $^4F$  имеет семикратное орбитальное вырождение, которое в октаэдрическом электрическом поле расщепляется, оставляя триплет  $^4G$  нижним. Спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению этого триплета таким образом, что самым нижним оказывается крамеров дублет с изотропным  $g$ -фактором  $g = 4,3$ . Поля более низкой симметрии смешивают это состояние с возбужденными уровнями, и  $g$ -фактор становится анизотропным. Однако его среднее значение остается в окрестности  $g = 4$ , хотя наблюдаемая линия становится более широкой и размытой [3].

Подобная ситуация имеет место и в случае имплантированного кварцевого стекла. Линия с  $g \sim 4,4$  (Рис.1) имеет  $g$ -фактор, типичный для октаэдрического окружения иона

$\text{Co}^{2+}$ , а большая ширина этой линии указывает на его сильное искажение. Из-за коротких времен спин решеточной релаксации ЭПР иона  $\text{Co}^{2+}$  в октаэдрической координации наблюдается только при температурах жидкого гелия.

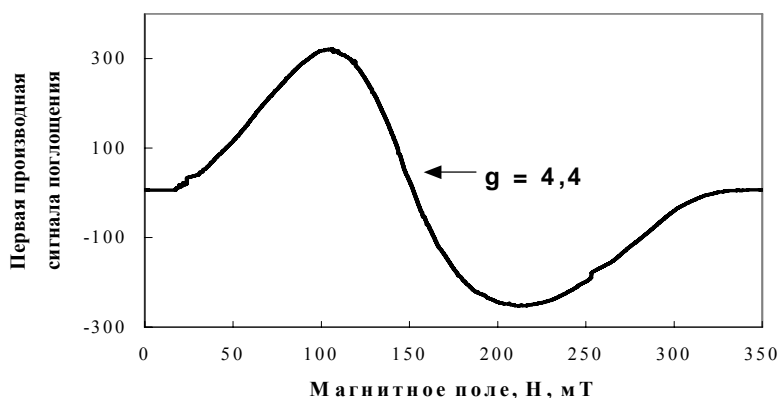


Рис.1. Спектр ЭПР в кварцевом стекле, имплантированном  $\text{Co}^+$  при потоке  $F = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , записанный при 4,2 К.

На рис.2 представлен оптический спектр этого образца (1). Он содержит две полосы поглощения (при  $\sim 500$  и  $600$  нм). Профиль распределения  $\text{Co}$  по толщине имплантируемого слоя имеет гауссову форму с максимумом при  $160$  нм. Содержание  $\text{Co}$  в имплантируемом слое по данным RBS равно  $1,89 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Оптические спектры плавленого кварца, легированного  $0,1$  вес.%  $\text{CoO}$ , исследовались в работе [4]. Было найдено несколько полос поглощения, из которых две (при  $\sim 500$  и  $600$  нм) были приписаны иону  $\text{Co}^{2+}$  в октаэдрической координации. В работе [5] с помощью рентгеновской спектроскопии были исследованы те же образцы, что и в работе [4]. Установлено, что  $75\%$  ионов  $\text{Co}^{2+}$  находится в октаэдрической координации, и порядка  $15\%$  — в тетраэдрической. В термически обработанном кварцевом стекле при больших потоках облучения ( $F = 8 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ) спектр ЭПР при  $4,2$  К состоит из сигнала с  $g \sim 4.4$  при  $\Delta H \approx 75$  мТ и линии с  $g = 2,30 \pm 0,02$  с  $\Delta H \approx 16$  мТ. Интенсивность линии с  $g = 2,30$  возрастает с длительностью термической обработки в  $\text{H}_2$ . Она наблюдается при  $77$  К, но не обнаружена при  $100$  К. Её ширина не зависит от температуры измерения.

Как известно,  $\text{Co}$  может существовать в различных состояниях окисления. ЭПР спектр с восьмикомпонентной СТС (ядерный спин  $\text{Co}$  равен  $7/2$ ), центрированный в области  $g = 2,17 \div 2,31$  с  $A = (31 \div 54) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  наблюдался во многих восстановленных кристаллах при  $4,2 \div 90$  К и был приписан иону  $\text{Co}^+$  [3,6]. Мы предполагаем, что линия с  $g \sim 2,30$  может быть обусловлена ионами  $\text{Co}^+$ , так как ее интенсивность растет при термической обработке образцов в восстановительных условиях.

В кварцевом стекле, не подвергавшемся термической обработке, при потоках  $F > 10^{16} \text{ см}^{-2}$  при комнатной температуре наблюдается линия с  $g = 2,22 \pm 0,02$  шириной  $\Delta H = 40$  мТ. Ее ширина возрастает до  $65 \div 70$  мТ при  $77$  К. Металлический  $\text{Co}$  является ферромагнетиком с температурой Кюри  $T_c = 1388$  К. Согласно [7] сигнал ферромагнитного резонанса (ФМР) металлического  $\text{Co}$  с  $g = 2,22$  наблюдается при комнатной температуре. Мы предполагаем, что в образцах, имплантированных  $\text{Co}^+$  при  $F > 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , линия с  $g = 2,22$  обусловлена ФМР металлического  $\text{Co}$ .

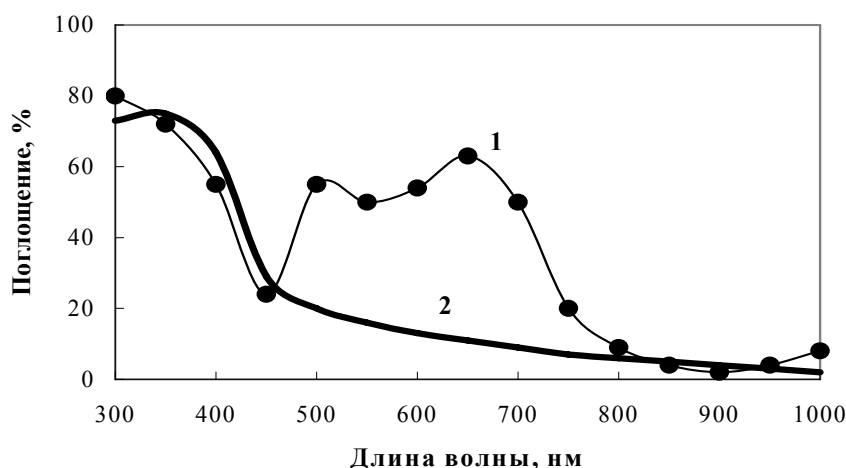


Рис.2. Оптический спектр в кварцевом стекле, имплантированном  $\text{Co}^+$  при потоке  $F = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , записанный при комнатной температуре (1).  
2 - спектр кварцевого стекла, облученного  $\text{Co}^+$  при потоке  $F = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (плазмонный резонанс).

На рис. 2 показан оптический спектр кварцевого стекла, имплантированного  $\text{Co}^+$  при  $F = 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , записанный при комнатной температуре (2). Слабое плечо видно при 340 нм. Оно может быть связано с поверхностным плазмонным резонансом коллоидных частиц металлического Co [8].

### Трехкомпонентные стекла.

Спектр ЭПР образца P-1, имплантированного  $\text{Co}^+$  при дозе  $F = 2 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , записанный при 4,2 К, похож на спектр кварцевого стекла, показанный на рис.1, т.е. представляет собой широкую ( $\Delta H \approx 100 \text{ мТ}$ ) слабо асимметричную линию с  $g = 4,4 \pm 0,5$ . Оптический спектр этого образца содержит две полосы поглощения: при 500 и 850 нм. Эти полосы могут быть приписаны  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$  и  ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$  переходам иона  $\text{Co}^{2+}$  в октаэдрической координации, причем второй из них – запрещенный.

Спектр ЭПР стекла S-2 представляет собой сильно асимметричную линию с  $g = 4,17$ . Оптический спектр образца S-2 содержит полосы поглощения при 515, 580 и 655 нм. Эти полосы обусловлены переходами  ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ ,  ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{F})$  и  ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{F})$ , соответственно, типичными для иона  $\text{Co}^{2+}$  в тетраэдрической координации [10,11]. Профили распределения кобальта по толщине слоя в стеклах S-2 и P-1 так же, как и в кварцевом стекле, имеют гауссову форму с максимумами при 115 и 105 нм соответственно. По данным RBS концентрация Co в имплантируемом слое в этих стеклах на 30÷40% ниже номинальной.

На рис.3 показан спектр ЭПР образца P-1, имплантированного  $\text{Co}^+$  при  $F = 7 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , записанный при 4.2 К. Спектр содержит две линии: сигнал с  $g \sim 4,4$  при  $\Delta H \approx 60 \text{ мТ}$  и линию с  $g = 2,30 \pm 0,02$  при  $\Delta H \approx 15 \text{ мТ}$ . Интенсивность линии с  $g = 2,30$  возрастает после термической обработки в  $\text{H}_2$ . В образце S-2 подобная линия не наблюдается ни при 4,2 К, ни при 77 К.

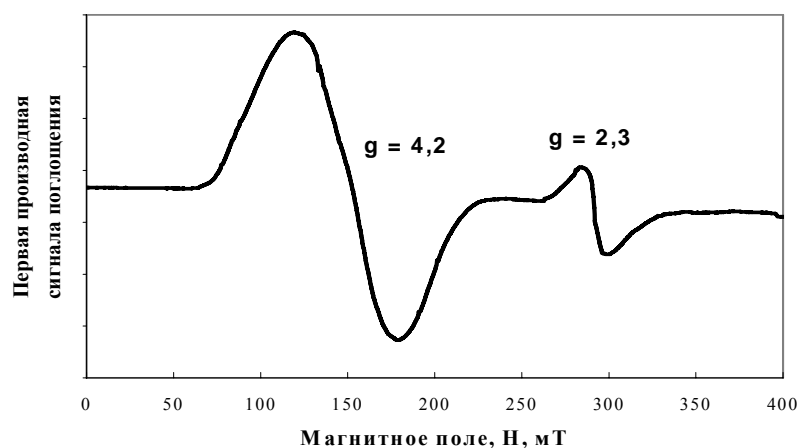


Рис.3. Спектр ЭПР образца P-1, имплантированного  $\text{Co}^+$  при  $F = 7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , записанный при 4,2 К.

Синглетная линия с  $g = 2,22$  с шириной  $\Delta H \approx 20 \text{ мТ}$  при комнатной температуре была так же, как для кварцевого стекла, обнаружена и в образце S-2, имплантированном  $\text{Co}^+$  при  $F > 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Ширина линии возрастает до 50 мТ при 77 К.

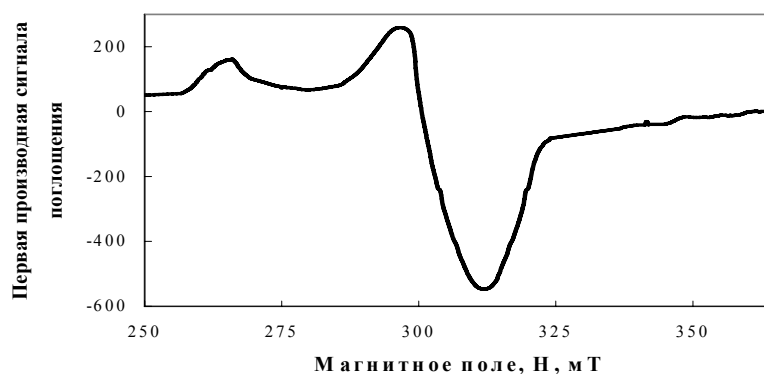


Рис.4. Спектр ЭПР образца S-2, имплантированного  $\text{Co}^+$  при  $F = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ , записанный при 4,2 К.

На рис.4 показан спектр образца S-2, имплантированного  $\text{Co}^+$  при  $F = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ , записанный при 4,2 К. Можно видеть, что в спектре появляется плечо при 265 мТ. Как отмечалось выше, линия с  $g = 2,22$ , наблюдаемая при комнатной температуре, может быть отнесена к ферромагнитным включениям металлического Co. Как показано в работе [8] с помощью магнитных измерений, в Co-имплантированных кварцевых стеклах при 77 К и более высоких температурах образуются суперпарамагнитные частицы металлического Co. Частицы при определенных малых размерах переходят в однодоменное состояние с однородной самопроизвольной намагниченностью по всему объему частицы.

Как было отмечено выше, сигнал ФМР с  $g = 2,22$  уширяется при 77 К по сравнению с комнатной температурой, что может быть обусловлено упорядочением магнитных осей. В работе [8] показано, что при 5 К в Co-имплантированных кварцевых стеклах наблюдается ферромагнетизм. Появление плеча при 265 мТ для стекла S-2

связано с увеличением магнитокристаллической анизотропии, которая зависит от размера частиц.

## ВЫВОДЫ

В кварцевых и фосфатных стеклах, имплантированных Co, при низких дозах и гелиевых температурах наблюдаются сигналы ЭПР иона  $\text{Co}^{2+}$  в октаэдрической координации. При термической обработке имплантированного стекла в восстановительных условиях появляется линия, которая может быть отнесена к иону  $\text{Co}^+$ . В силикатных стеклах при низких дозах и температурах по данным ЭПР и оптической спектроскопии ион  $\text{Co}^{2+}$  находится преимущественно в тетраэдрической координации. В образцах всех стекол после высокотемпературной термической обработки, при комнатной температуре наблюдается линия с  $g = 2,22$ , которая может быть отнесена к суперпарамагнитным частицам ферромагнитного металлического Co, наличие которых подтверждается полосой поглощения поверхностного плазмонного резонанса в оптическом спектре.

## ЛИТЕРАТУРА:

1. Arnold, G.W. Radiation damage effects in nuclear waste glasses [Text] // Radiat. Eff. –1983. –V.74. –P.151-159.  
Cattaruzza, E. Quantum-dot composite silicate glasses obtained by ion implantation [Text]. // Nucl. Instrum. & Methods in Phys. Research B (NIMB). – 2000. – V.169. – P.141-155.
2. Альтшулер, С.А., Козырев, Б.М.. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп [Текст]. // «Наука». Физ-мат. литература.-Москва. –1972. – 672с.
3. Schultz, P.C. Optical spectra of ions of first transition row in silica glass [Text]. // J. Am. Ceram. – 1974. – V.57. – P.309-314.
4. Lytle, F.W., Greegor R.B. –Identification of transition metal sites in fused  $\text{SiO}_2$  by X-ray absorption spectroscopy [Text]. // Mat. Res. Proc. –1986. –V.61. – P.259-271.
5. Aguilar, M. Valence States of cobalt in  $\text{BaTiO}_3$ : an EPR study [Text]. // Solid State commun. – 1984. – V.50. –No9. –P.837-840.
6. Ingram, D.J.E. Spectroscopy at radio and microwave frequencies [Text]. // London. – 1955. – 445 p.
7. Cintora-Gonzales, O., Muller, L., Estournes, C., Richard-Poulet, V., Poinso, R., Grobb, J.J., Guille, J.. Structure and magnetic properties of  $\text{Co}^+$ -implanted silica [Text]. // NIMB. –2001. – V.178. – P.144-147.
8. France, P.W., Carter, S.F., Parker, J.M. Oxidation states of 3d transition metals in  $\text{ZrF}_4$  glasses [Text]. // Phys. Chem. Glasses. – 1986. – V.27. –No1. – P. 32-41.
9. Boos, A., Pourroy, G., Rehspringer, J.L., Guille, J.L. Optical properties of  $\text{Co}^{2+}$ -doped silica gel monoliths [Text]. // J. Non-Crystal. Solids. –1994. – V.176. – P.172-178.
10. Morishita, Y., Tanaka, K. Optical absorption of Co-doped  $\text{SiO}_2$ - $\text{GeO}_2$  glass rods and fibers [Text]. // J. Appl. Phys. – 2003. –V.93. – No2. – P.999-1003.