

УДК 539.124.143

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

ИМПЛАТАЦИЯ КОБАЛЬТА В ОКСИДНЫЕ СТЕКЛА

Аннотация: Оксидные стекла имплантировались ионами Co^+ при потоках (F) в диапазоне от 2×10^{15} до 3×10^{17} см^{-2} при энергии $E = 150$ кэВ. Линии ЭПР с $g \sim 4$ наблюдались при 4,2 К для образцов, имплантированных при $F = (2 \div 8) \times 10^{15}$ см^{-2} , и были приписаны ионам 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 Co при $F > 10^{16}$ 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 Co^+ ions at nominal fluences (F) ranging from 2×10^{15} to 3×10^{17} 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 $F = (2 \div 8) \times 10^{15}$ cm^{-2} and were attributed to 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 $F > 10^{16}$ 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 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 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 Co^+ при потоках F , лежащих в диапазоне от 2×10^{15} до $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при энергии $E = 150$ кэВ. Кварцевое стекло облучалось ионами 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°C (кварцевое стекло) или 773°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 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 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

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

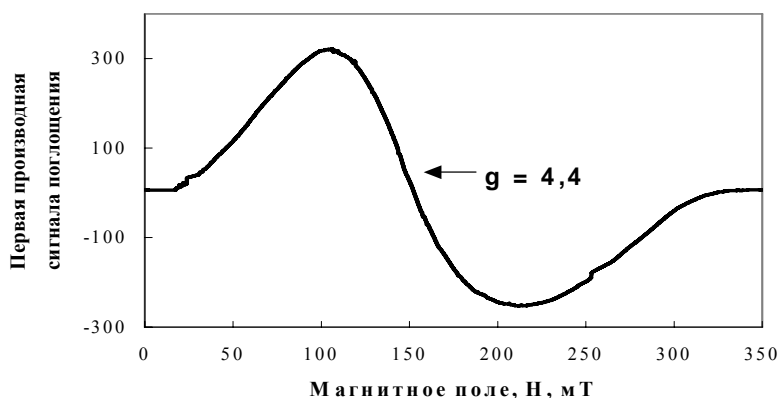


Рис.1. Спектр ЭПР в кварцевом стекле, имплантированном Co^+ при потоке $F = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, записанный при 4,2 К.

На рис.2 представлен оптический спектр этого образца (1). Он содержит две полосы поглощения (при ~ 500 и 600 нм). Профиль распределения Co по толщине имплантируемого слоя имеет гауссову форму с максимумом при 160 нм. Содержание Co в имплантируемом слое по данным RBS равно $1,89 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Оптические спектры плавленого кварца, легированного $0,1$ вес.% CoO , исследовались в работе [4]. Было найдено несколько полос поглощения, из которых две (при ~ 500 и 600 нм) были приписаны иону 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 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 H_2 . Она наблюдается при 77 К, но не обнаружена при 100 К. Её ширина не зависит от температуры измерения.

Как известно, Co может существовать в различных состояниях окисления. ЭПР спектр с восьмикомпонентной СТС (ядерный спин 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 Co^+ [3,6]. Мы предполагаем, что линия с $g \sim 2,30$ может быть обусловлена ионами 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 Co является ферромагнетиком с температурой Кюри $T_c = 1388$ К. Согласно [7] сигнал ферромагнитного резонанса (ФМР) металлического Co с $g = 2,22$ наблюдается при комнатной температуре. Мы предполагаем, что в образцах, имплантированных Co^+ при $F > 10^{16} \text{ см}^{-2}$, линия с $g = 2,22$ обусловлена ФМР металлического Co .

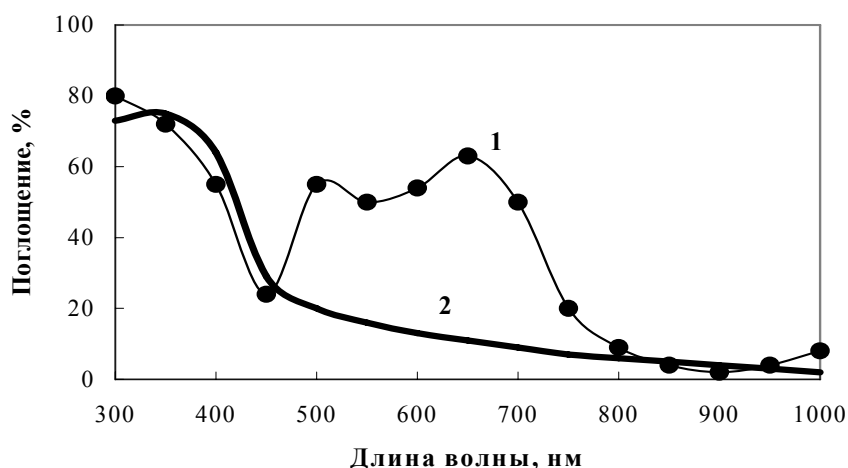


Рис.2. Оптический спектр в кварцевом стекле, имплантированном Co^+ при потоке $F = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, записанный при комнатной температуре (1).
2 - спектр кварцевого стекла, облученного Co^+ при потоке $F = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (плазмонный резонанс).

На рис. 2 показан оптический спектр кварцевого стекла, имплантированного 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 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 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 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 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 H_2 . В образце S-2 подобная линия не наблюдается ни при 4,2 К, ни при 77 К.

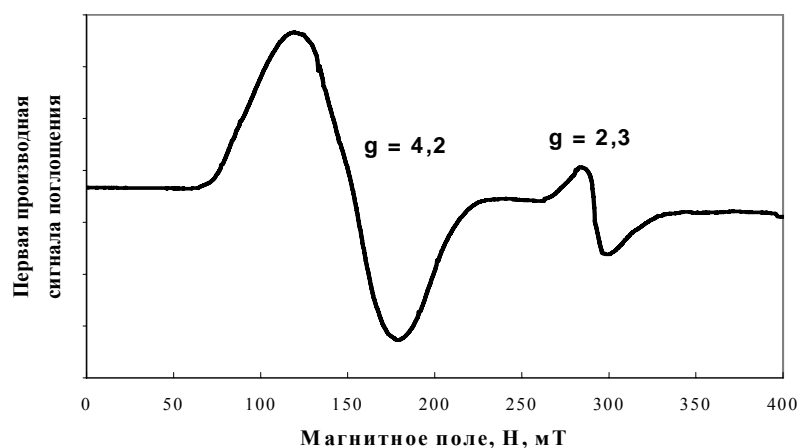


Рис.3. Спектр ЭПР образца P-1, имплантированного Co^+ при $F = 7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, записанный при 4,2 К.

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 Co^+ при $F > 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Ширина линии возрастает до 50 мТ при 77 К.

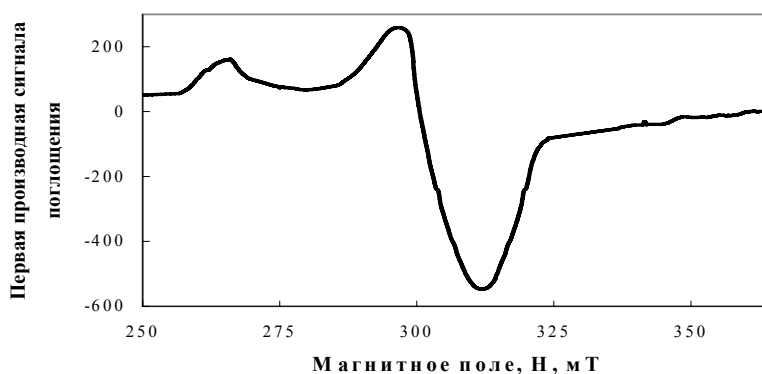


Рис.4. Спектр ЭПР образца S-2, имплантированного Co^+ при $F = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, записанный при 4,2 К.

На рис.4 показан спектр образца S-2, имплантированного 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 Co^{2+} в октаэдрической координации. При термической обработке имплантированного стекла в восстановительных условиях появляется линия, которая может быть отнесена к иону Co^+ . В силикатных стеклах при низких дозах и температурах по данным ЭПР и оптической спектроскопии ион 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 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 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 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 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 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 SiO_2 - GeO_2 glass rods and fibers [Text]. // J. Appl. Phys. – 2003. –V.93. – No2. – P.999-1003.