

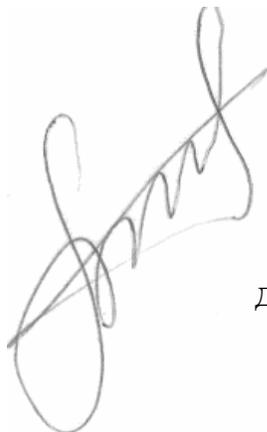
На правах рукописи

ТЕПЛЯКОВ

Юрий Георгиевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ И
НАНОЧАСТИЦ В ИОН-ИМПЛАНТИРОВАННЫХ
ОКСИДНЫХ И ФТОРИДНЫХ СТЕКЛАХ.**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния



АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва - 2007

Работа выполнена в Государственном унитарном предприятии города Москвы - объединенном эколого-технологическом и научно-исследовательском центре по обезвреживанию РАО и охране окружающей среды (ГУП МосНПО "Радон")

- Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор Стефановский Сергей Владимирович. ГУП МосНПО "Радон"
- Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук Заболотный Владимир Тихонович. Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН.
- доктор химических наук, профессор Очкин Александр Васильевич. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
- Ведущая организация:** Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ РАН).

Защита состоится "15" ноября 2007 года в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 002.060.01 Института металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, дом 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН

Автореферат разослан "12" октября 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор технических наук, профессор



Блинов В.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Интерес к стеклообразному состоянию обусловлен, прежде всего, интересным поиском новых материалов, потребность в которых диктуется насущными задачами науки и техники.

В последнее время резко возрос интерес к исследованию стекол, подвергнутых воздействию потока ускоренных заряженных частиц.

В частности, это связано с тем, что стекло является одним из материалов, который используется как связующее при захоронении радиоактивных отходов, и, как показали эксперименты, бомбардировка тяжелыми ионами (например, Pb) оказывается едва ли не единственным лабораторным методом, способным имитировать разрушения, создаваемые ядрами отдачи при распаде радиоактивных элементов.

С другой стороны, под действием ионных пучков происходит изменение физических и химических свойств стекла в его приповерхностном слое, что делает перспективными различные применения стекол, подвергавшихся облучению ионными пучками, например в интегральной оптике.

В последние годы 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. Одним из наиболее эффективных методов создания таких частиц является ионная имплантация.

Цель и задачи работы

Основной целью настоящей работы является изучение эффектов взаимодействия ускоренных заряженных частиц с поверхностью стекла. Она включает в себя изучение этих эффектов в самых разных аспектах, начиная от образования точечных радиационных дефектов под действием потока заряженных частиц и заканчивая получением наноструктур в прозрачных оптических средах.

В соответствии с поставленной целью в работе были поставлены и решены следующие задачи:

- Анализ динамики образования РПД в стеклах, начиная с простейшего по составу кварцевого и кончая многокомпонентными стеклами, в зависимости от типа заряженных частиц и условий облучения;
- Выявление сходства и различий между радиационными парамагнитными дефектами, наведенными ионизирующими излучениями и образующимися под действием потока ускоренных частиц;
- Исследование взаимодействия имплантированных ионов с атомами вещающей матрицы и другими соимплантированными ионами, возможность образования химических связей и соединений, а также процессы образования кластеров и наночастиц.

Научная новизна

- Установлено, что во всех изученных оксидных стеклах доминирующим дефектом является молекулярный ион кислорода O_2^- . Всего выявлено 9 типов спектров этого иона, отличающихся спектральными параметрами в зависимости от ближайшего окружения.
- Показано, что дырочные центры, наблюдаемые в γ -облученных стеклах, при бомбардировке заряженными частицами, как правило, не наблюдаются, за исключением некоторых алюмоборатных и фторалюминатных стекол.
- Изучена трансформация фундаментального E' -центра, наблюдаемого в γ -облученных кварцевых стеклах, в так называемый центр E' -типа.
- Установлена природа примесного центра, присутствующего практически во всех имплантированных стеклах, представляющего собой ион CO_2^- , образующийся в результате взаимодействия выбитых атомов кислорода с углеродом, попадающим на поверхность стекла из вакуумной системы в процессе имплантации.
- Установлено, что при имплантации переходных элементов в оксидные и фторидные стекла, они могут внедряться как "изолированные" ионы в различных валентных и координационных состояниях, а также образовывать металлические коллоидные частицы и различные соединения. С помощью ЭПР на основе поведения спектров при фазовых переходах идентифицированы составы сложных соединений, образующихся между атомами стекла и имплантированными ионами.

Практическая значимость

1. Показано, что облучение стекол на боросиликатной и алюмофосфатной основах, предназначенных для иммобилизации радиоактивных отходов, ускоренными ионами переходных металлов и свинца до величин флюенсов, соответствующих тем, которые наберут эти стекла после 10000 лет хранения, не приводит к деструкции кремнекислородной сетки и они могут быть использованы для долговременного хранения радиоактивных отходов.
2. Образующиеся при облучении стекол ускоренными ионами молекулярные ионы кислорода O_2^- являются предшественниками молекулярного кислорода, который может влиять на механические свойства остеклованных радиоактивных отходов, что нужно учитывать при их долговременном хранении.
3. Концентрации молекулярных ионов кислорода при одинаковых значениях флюенсов в стеклах на алюмофосфатной основе ниже, чем в стеклах на боросиликатной основе и, таким образом, первые являются несколько более радиационно-устойчивыми, чем вторые.

Защищаемые положения

1. Установление основного типа радиационных дефектов при бомбардировке поверхности оксидного стекла тяжелыми заряженными частицами – молекулярного иона кислорода O_2^- .

2. Установление природы центров, связанных с имплантацией C^+ (CO_2^-), N^+ (NO_2), Pb^+ , а также примесных центров, связанных с углеродом в окисленных стеклах и кислородом - во фторидных.
3. Особенности внедрения имплантируемых переходных элементов (Mn, Cr, Co, Cu) в окисленные и фторидные стекла.
4. Идентификация состава коллоидных металлических частиц и кристаллических включений нанометровых размеров по фазовым переходам, наблюдаемым с помощью ЭПР.

Апробация работы

Основные материалы диссертации представлены на 2-й Конференции европейского общества по стеклу (Венеция, Италия, 1993), 9-й и 10-й Международных конференция молодых ученых по химии и химической технологии "МКХТ-95" (Москва, 1995) и "МКХТ-96" (Москва, 1996), 5-й Международной конференции по обращению с радиоактивными отходами и реабилитации окружающей среды "ISEM '95" (Берлин, Германия, 1995), 20-м Международном симпозиуме "Научные основы обращения с ядерными отходами" (Бостон, США, 1997), 1-м Международном симпозиуме по передовым материалам для электроники и оптики "ISIAMEO-1-La Rochelle 2006" (Ла-Рошель, Франция, 2006), 21-м Международном Конгрессе по стеклу (Страсбург, Франция, 2007) и на 3-й Международной конференции по наноструктурам и аморфным халькогенидам (Брасов, Румыния 2007).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 17 работ, из них 9 статей в журналах "Физика и химия стекла", "Journal of Non-Crystalline Solids" и "Optical Materials", 2 статьи в рецензируемых трудах международных конференций и 6 тезисов докладов на международных конференциях.

Объем и структура

Диссертационная работа изложена на 167 страницах машинописного текста и состоит из введения, 5 глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа содержит 12 таблиц и 49 рисунков. Список литературы включает 177 ссылок на работы зарубежных и отечественных авторов.

Экспериментальная работа по ЭПР исследованию имплантированных веществ была выполнена диссертантом в ГУП МосНПО "Радон", часть экспериментов и анализов выполнена в НИИЯФ МГУ им. М.В. Ломоносова. Стекла для проведения эксперимента были синтезированы в Государственном Институте стекла и ГУП МосНПО "Радон". Часть анализов, в частности измерения профилей имплантированных ионов, проводилась в Падуанском университете Падуа, Италия.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Формулируется актуальность темы и цель работы, ее новизна, научная и практическая ценность, положения, выносимые на защиту, приведены объем и структура работы.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Состоит из трех основных разделов и представляет собой обзор литературы по теме работы.

В первом разделе даны представления о структуре стекла и методах ее исследования. Описываются современные модели строения стекла. Дается подробное описание структуры и основных свойств силикатных, боратных, фосфатных и фторидных стекол. Приводится описание методов привлекаемых для изучения структуры некристаллических твердых тел, в частности метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), как основного метода, используемого в данной работе.

Во втором разделе приводится анализ накопленного экспериментального материала по изучению радиационных парамагнитных дефектов, индуцированных γ -излучением в кварцевых, силикатных, боратных, фосфатных и фторидных стеклах.

Третий раздел содержит описание механизмов возникновения радиационных центров, вызываемых взаимодействием твердого тела с заряженными частицами, а также приводится обзор известных радиационных парамагнитных центров в неорганических стеклах, возникающих при ионной имплантации.

Дан подробный обзор ЭПР исследований переходных элементов в стеклах. Приводятся параметры спин-гамма-тоников, описывающих спектры стекол, содержащих Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и Cu. Так же дается описание ЭПР спектров имплантированных переходных элементов в кварцевые, силикатные, боратные, фосфатные, и фторидные стекла. Особое внимание уделено элементам, о которых идет речь в данной работе.

Отмечено, что в кварцевом и многокомпонентных силикатных, боросиликатных, фосфатных и фторидных стеклах, имплантированных переходными элементами, при некоторых условиях наблюдаются спектры ЭПР, характерные для изолированных ионов в тех же стеклах, в которые они вводились через шихту перед плавлением. В то же время в некоторых стеклах, образуются коллоидные металлические наночастицы, а также соединения с кислородом, фтором и стеклообразующими элементами.

Описаны проблемы, возникающие при изучении радиационной устойчивости стекол для иммобилизации высокоактивных отходов. Приводятся основные методики имитации радиационных повреждений, которые будут индуцированы при долговременном хранении остеклованных высокоактивных отходов и, в частности, методика с применением облучения ускоренными заряженными частицами.

ГЛАВА 2. Методика эксперимента и моделирование спектров ЭПР

Формулируется цель работы, постановка эксперимента, описаны способы приготовления образцов, и методики измерений, обработки и моделирования спектров ЭПР.

В настоящей работе исследованы стекла следующих составов :

- 1) Кварцевые стекла KB-типа;
- 2) Стекло FAG-36 системы $AlF_3-YF_3-\Sigma RF_2$ ($R = Mg, Ca, Sr, Ba$), содержащего 36 мол.% AlF_3 , а также по 12,8 мол.% остальных фторидов;
- 3) Многокомпонентные стекла состава, приведенного в табл ице 1.

Описаны конкретные методики подготовки образцов и условия проведения имплантации.

Таблица 1

Составы исследованных стекол (в мол.%)

№	Обозначение	SiO ₂	P ₂ O ₅	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	CaO	ZnO	BaO	SrO
1	S-2	70	—	10	—	20	—	—	—	—	—
2	S-3	50	—	5	—	20	5	15	—	—	—
3	P-1	—	36	—	20	44	—	—	—	—	—
4	P-13	—	65	10	10	—	15	—	—	—	—
5	P-55	—	60	3	10	—	12	10	5	—	—
6	Si-A	54	—	—	—	6	—	18	10	6	6
7	Ca-50	—	50	—	—	—	—	50	—	—	—
8	Ca-40	—	60	—	—	—	—	40	—	—	—
9	Zn-20	—	80	—	—	—	—	—	20	—	—
10	B-1	—	—	65	5	30	—	—	—	—	—
11	B-2	—	—	75	5	20	—	—	—	—	—
12	B-3	—	—	85	5	10	—	—	—	—	—

Измерения проводились при температуре 295 и 77 К на модифицированном спектрометре РЭ-1306, а также на спектрометрах ESP -300 и EMS Brucker, работающих в 3-см диапазоне с высокочастотной модуляцией. Некоторые измерения были выполнены при 4,2 К, а также в интервале 100-473 К.

Измерения профиля имплантированных ионов осуществлялись с помощью вторичной ионной масс-спектрографии (SIMS) в Падуанском университете (Италия) на установке SAMESA ims-4f. Калибровка профилей проводилась там же с помощью обратного резерфордского рассеяния (РРС) с пучком $^4He^+$ энергии 2,2 МэВ.

Инфракрасные отражательные спектры были получены А.А.Дешковской на спектрофотометре Perkin-Elmer-180 при угле падения ИК-излучения 20° .

Перед проведением измерений образцы выдерживались несколько недель после имплантации.

Описывается алгоритм, применяемый для моделирования на ЭВМ формы спектров ЭПР изученных в данной работе. Для обработки спектров ЭПР и использовалась программа, разработанная в лаборатории радиоспектроскопии НИИЯФ МГУ им. М.В.Ломоносова.

ГЛАВА 3. ЭПР точечных дефектов, индуцированных ионной имплантацией в оксидных и фторидных стеклах

3.1. Радиационные дефекты типа E'-центра в кварцевых стеклах

В имплантированных кварцевых стеклах при сравнительно низких имплантационных дозах, малой микроволновой мощности и амплитуде ВЧ модуляции, наблюдаются сигналы от E'-центра, подобные тем, что имеют место при γ -облучении. При определенных условиях, зависящих от природы имплантированного иона, обнаружены сигналы от дефектов E'-типа, имеющих то же происхождение, что и E'-центр.

Установлено, что спектр ЭПР ион-имплантированных кварцевых стекол определяется относительной интенсивностью вкладов от этих центров, которые, в свою очередь, зависят от дозы, энергии, атомного номера и химической активности имплантированного иона.

3.2. Радиационные дефекты в имплантированных силикатных и боросиликатных стеклах

Стекла S-2 и S-3 подвергались имплантации ионами N^+ , O^+ , Ar^+ , Mn^+ , Cu^+ , и Pb^+ при энергии $E=150$ кэВ до номинальных доз, равных $D_1=3 \times 10^{15}$, $D_2=2 \times 10^{16}$ и $D=10^{17}$ ионов/см². Стекло Si-A облучалось ионами N^+ ($E=150$ и 80 кэВ, $D=1,5 \times 10^{16}$ и $D=2 \times 10^{16}$ ионов/см², соответственно).

Узкий, почти симметричный сигнал с $g=2,0006$, появляющийся в стекле S-2 имплантированном N^+ (рис.1), основываясь на значении g-фактора и характере насыщения линии, отнесен к E'-центру.

В образцах S-2 и S-3 наблюдается узкая линия шириной 0,3-0,4 мТ (рис.1). Эта линия (S-сигнал) имеет почти симметричную форму и ее эффективный g-фактор в точке пересечения с базовой линией равен $g=2,0021 \div 2,0032 (\pm 0,0005)$. Обсуждение данного сигнала приводится ниже, так как он наблюдался во многих системах имплантированных стекол.

Для всех стекол наблюдалось широкое "плечо", обозначенное как А. Наличие двух низкополевых пиков в спектре А для некоторых образцов, изменение их относительной интенсивности и положения минимумов в высоких полях в зависимости от имплантируемого иона и дозы, позволило сделать вывод, что сигнал А представляет собой суперпозицию, по крайней мере, двух анизотропных спектров. В результате компьютерного моделирования были получены параметры спин-гамильтониана индивидуальных линий, вносящих вклад в спектры А-типа. Спектры рассчитывались в предположении отсутствия сверхтонкой структуры.

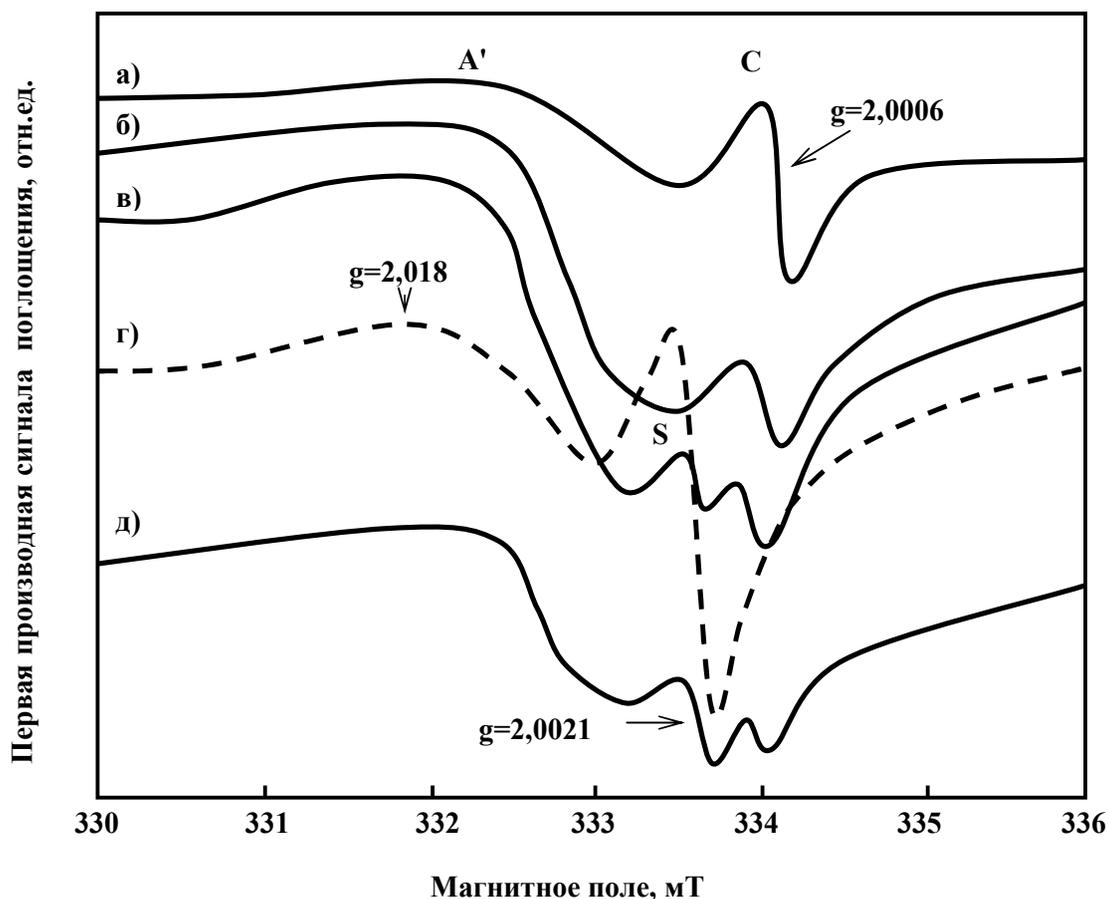


Рис.1. ЭПР спектры ион-имплантированного боросиликатного стекла S-2; (а,б) N^+ $D=3 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$; (в) N^+ $D=2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$; (г) O^+ $D=2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$; (д) Ar^+ $D=2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Спектры были записаны при комнатной температуре с амплитудой модуляции $A=0,08 \text{ мТ}$ и микроволновой мощностью $P=30 \text{ мВт}$ для спектров (б-д) и $P=0,6 \text{ мВт}$ для спектра (а).

3.3. Радиационные дефекты в имплантированных бинарных и многокомпонентных фосфатных стеклах

Стекла №№ 3-5 (Табл.1) подвергались имплантации ионами N^+ , O^+ , Ar^+ , Mn^+ , Cu^+ , и Pb^+ при энергии $E=150 \text{ кэВ}$ до номинальных доз, равных $D_1=3 \times 10^{15}$, $D_2=2 \times 10^{16}$ и $D=10^{17}$ ионов/ см^2 . Стекла №№ 7-9 облучались ионами N^+ ($E=150$ и 80 кэВ , $D=1,5 \times 10^{16}$ и $D=2 \times 10^{16}$ ионов/ см^2 , соответственно).

Показано, что спектр содержит S-сигнал, наблюдаемый в образцах S-2 и S-3 и широкое плечо, обозначенное A' . Результаты изохронного отжига показали, что данные линии принадлежат различным центрам. Другие спектры наблюдаются в имплантированных образцах фосфатных стекол P-13 и P-55 (рис.2). Это широкие анизотропные спектры, которые в низкополевой части содержат длинное "плечо" со слабыми пиками.

Данные спектры, в отличие от анизотропных A-спектров, наблюдаемых в боросиликатных стеклах и P-1, обозначены в работе через B.

Таким образом в боросиликатных, силикатных, фосфатных и алюмофосфат-

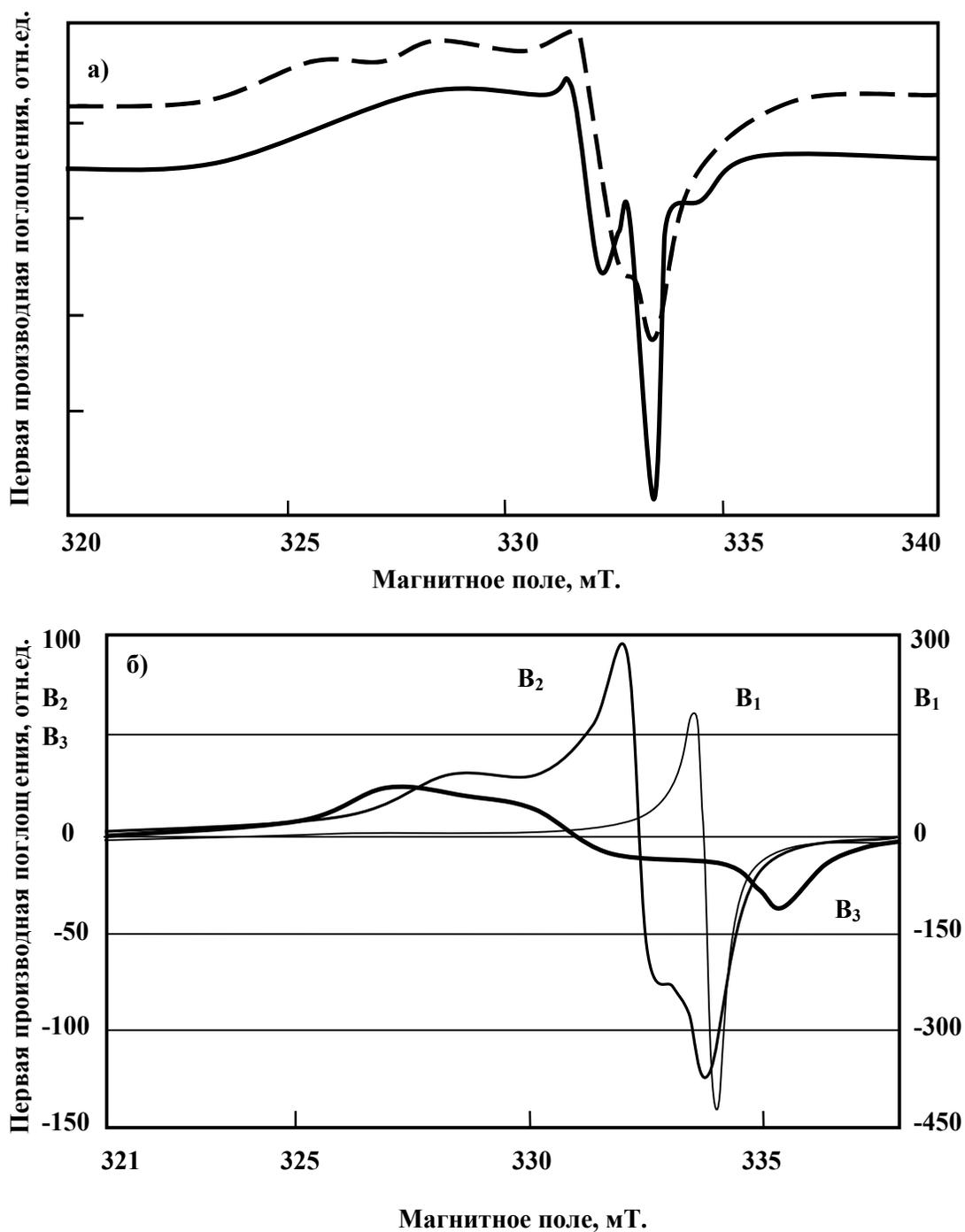


Рис.2 а) Экспериментальные спектры стекол Са-40 (сплошная линия) и Р-13 (пунктирная линия), имплантированные ионами N^+ при $E=150$ кэВ; б) Модельные спектры V_1 , V_2 и V_3 , использованные при расчете спектров ЭПР стекол Са-40 и Р-13.

ных стеклах наблюдается S-сигнал, а также широкие анизотропные спектры А- и В- типа, которые идентичны по своему характеру, но различаются значениями величины g_z . Более того, как те, так и другие, наблюдаются и в фосфатных и силикатных стеклах.

3.4. Радиационные дефекты в имплантированных боратных стеклах.

Стекла №№10-12 на алюмоборатной основе, имплантировались ионами N^+ при $E=150$ кэВ и дозе $1,5 \times 10^{16}$ $см^{-2}$.

Установлено, что в случае алюмоборатных стекол при некоторых имплантационных условиях в спектрах ЭПР наблюдается дырочный боратный центр, образующийся обычно в γ -облученных стеклах и известный под названием "пять линий плюс плечо", форма и параметры которого определяются сверхтонким взаимодействием с ядрами ^{11}B . Моделирование спектра образцов В-1 и В-3 проводилось с учетом тонкой структуры, обусловленной взаимодействием неспаренного электрона с ядром ^{11}B (спин $I=3/2$). Главные значения g для этого спектра равны: $g_z=2,035 \pm 0,005$; $g_y=2,0118 \pm 0,0005$; $g_x=2,0020 \pm 0,0005$; константы сверхтонкой структуры (в 10^{-4} $см^{-2}$) равны: $A_z=7 \pm 2$, $A_y=13 \pm 1$ и $A_x=12 \pm 1$. Также наблюдалась линия в поле 340 мТ, связанная с азотом.

3.5. Молекулярный ион кислорода O_2^- как доминирующий дефект в имплантированных оксидных стеклах

Во всех изученных стеклах доминирующим дефектом является молекула р-

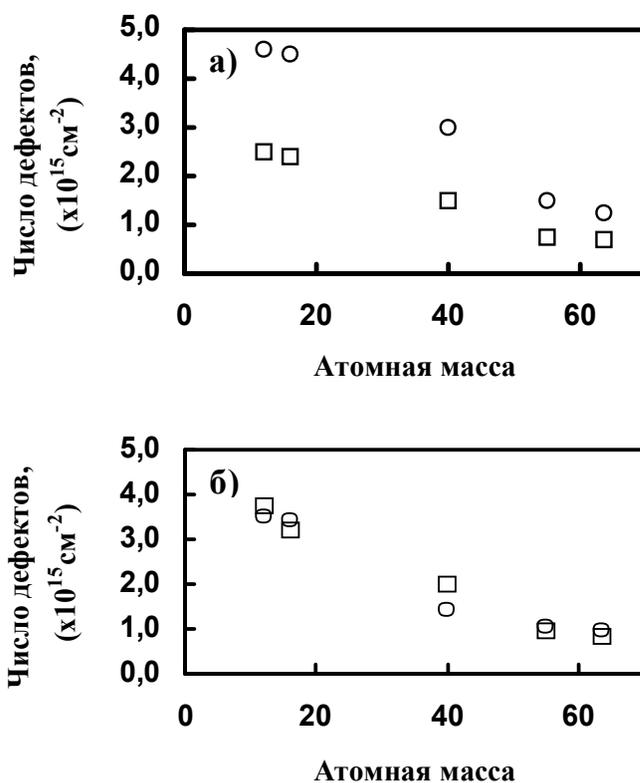


Рис.3 Зависимости числа дефектов от атомной массы имплантируемых ионов, ответственных за: (а) А-спектр в стеклах S-3 (○) и S-2 (□); (б) В-спектр для стекол P-13 (□) и P-55 (○).

ный ион кислорода O_2^- . Всего выявлено 9 типов спектров этого иона, отличающихся спектральными параметрами в зависимости от ближайшего окружения,

которые в разных сочетаниях позволяют построить спектры, совпадающие с экспериментально наблюдаемыми.

Образование междоузельных ионов O_2^- связано со смещением атомов кислорода. Такое смещение может происходить как в результате упругих (ядерных) столкновений, так и при неупругих (электронных) взаимодействиях. Электронная составляющая энергетических потерь убывает с массой падающих ионов так же, как и число дефектов, ответственных за А- и В-спектры (рис.3). Установлено, что атомный номер имплантируемого иона при прочих равных условиях, определяет число молекулярных ионов кислорода. Как можно видеть на рис.3, легкие ионы более эффективны в генерации ионов O_2^- , чем тяжелые.

Количество ионов O_2^- , оцененное из спектров ЭПР, максимально в боратных стеклах и уменьшается в ряду боратные > силикатные > боросиликатные > фосфатные > алюмофосфатные стекла.

3.6. Парамагнитные дефекты, индуцированные ионной имплантацией во фторидных стеклах.

Стекла FAG-36 облучались ионами B^+ , N^+ , O^+ , Ar^+ , Mn^+ , Cu^+ , Pb^+ с энергией $E=150$ кэВ и номинальной дозой $D=2 \times 10^{16}$ см⁻². Затем эти образцы отжигались при температурах, меняющихся от 325 до 550 К.

Установлено, что спектры радиационных дефектов, индуцируемых во фторалюминатных стеклах соударением с тяжелыми частицами, представляют собой суперпозицию нескольких линий от различных дефектов. Во-первых, это узкий сигнал лоренцевой формы. Этот сигнал ведет себя аналогично S-сигналу, наблюдаемому в оксидных стеклах. Во-вторых, во фторалюминатных стеклах так же, как и в γ -облученных фторидных стеклах, наблюдается дефект, известный под названием «центральный резонанс» или CR-линия. И, наконец, еще одна компонента спектра, имеющая наибольшую интенсивность в образцах, имплантированных кислородом. Сделано предположение, о ее связи с кислородсодержащими дефектами.

Вклад CR-линии невелик по сравнению с вкладом от молекулярных ионов кислорода O_2^- , присутствующих в исследуемых стеклах в качестве примеси.

ГЛАВА 4 Парамагнитные центры, связанные с имплантацией переходных элементов

4.1. Центры от молекул NO_2 в имплантированных оксидных стеклах

На основании результатов компьютерного моделирования и анализа литературных данных установлено, что наблюдаемый в фосфатных стеклах с содержанием P_2O_5 ниже 50 мол.%, некоторых силикатных и боратных стеклах, имплантированных ионами N^+ , дублетный сигнал с расщеплением ~ 12 мТ относится к молекулам NO_2 . Из ЭПР данных сделан вывод, что содержание молекул NO_2 в стекле составляет 2-4 % от полного числа имплантированных ионов азота. Отсутствие данного сигнала или его низкая концентрация в силикатных стеклах и образце Si-2 обусловлены предпочтительным образованием связей Si-N.

4.2. Центры в оксидных стеклах, связанные с углеродом

Обсуждается узкий, почти изотропный S-сигнал с g-фактором близким к g-фактору свободного электрона, наблюдаемый практически во всех имплантированных стеклах, включая фторидные. Высокое содержание углерода на имплантируемой поверхности стекла (по данным рентгеновской фотоспектроскопии) позволило связать этот сигнал с углеродом, попадающим на образец в процессе имплантации.

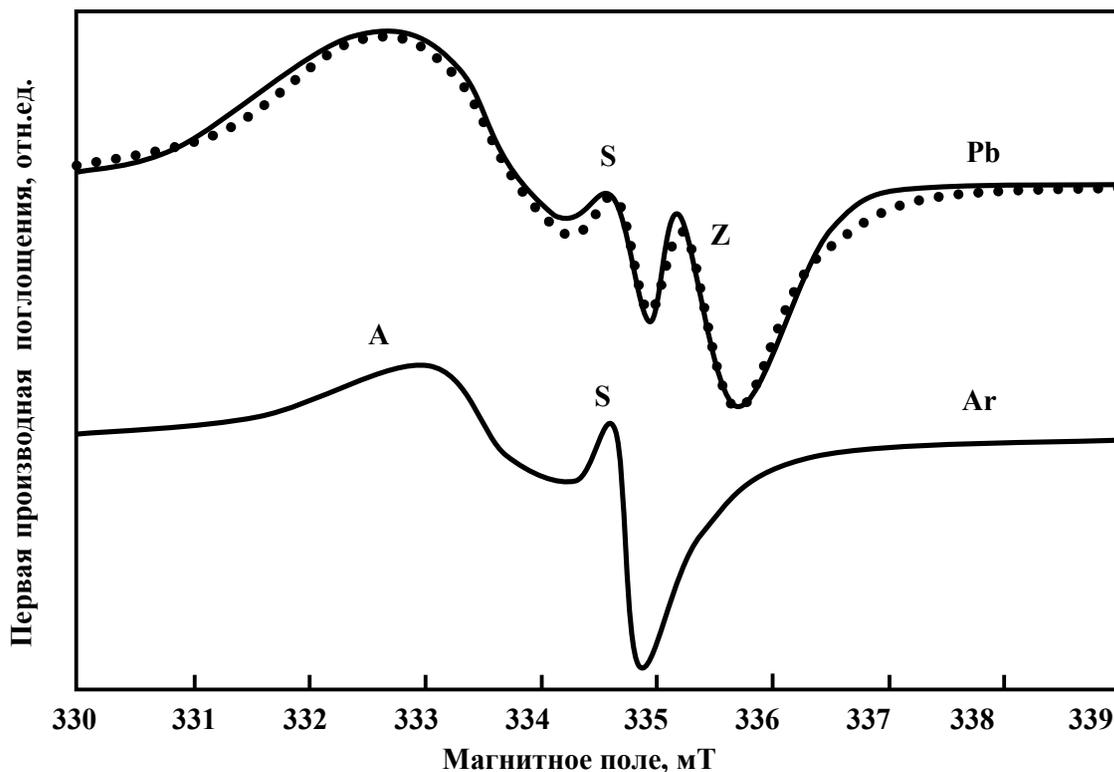


Рис.4 Экспериментальные ЭПР спектры (сплошные линии) и модельный спектр (кружки) стекла P-1, имплантированного ионами Pb^+ и Ar^+ при $E=150$ кэВ и $D=2 \times 10^{16}$ $см^{-2}$.

Тот факт, что S-сигнал имеет наибольшую интенсивность во всех стеклах, имплантированных кислородом, позволило отнести его к дефекту, содержащему кислород. Специально поставленные эксперименты по имплантации углерода в стекла показали, что в их спектрах появляется сигнал, подобный S-линии. Анализ литературных данных позволил отнести эту линию к ионам CO_2^- .

4.3. Парамагнитные центры, связанные со свинцом в оксидных стеклах

Образцы №№1-8 (см. Табл.1) облучались ионами Pb^+ с энергией $E=150$ кэВ и дозах от 3×10^{15} до 10^{17} $см^{-2}$.

Отличительной чертой образцов, имплантированных ионами Pb^+ , является присутствие в некоторых из них линии Z с $g \sim 2$ (рис.4) и шириной между экстремумами производной $\Delta H \sim 0,7$ мТ.

Эта линия наблюдается только в фосфатных стеклах, ее интенсивность возрастает с дозой, но выше 10^{17} см⁻² линия не наблюдается. Она не насыщается микроволновой мощностью ≤ 50 мВт. Важно заметить, что линия Z не наблюдается в образцах тех же составов, имплантированных другими ионами. Анализ значений g-факторов и ширин линий для ранее изученных сигналов, связанных со свинцом, внедренным в кристаллы и стекла, позволил отнести его к ионам Pb⁺⁺⁺. Отмечается, что число центров, ответственных за Z-линию очень мало ($\sim 10^{13}$ см⁻²) и составляет $\sim 0,1\%$ от числа имплантируемых ионов свинца. Сделано предположение, что большая часть свинца присутствует, в форме коллоидных частиц металлического Pb, которые дают в оптическом спектре полосу в области 250 нм.

ГЛАВА 5. ЭПР оксидных и фторидных стекол, имплантированных переходными элементами

Приведены и обсуждаются результаты имплантации переходных элементов в оксидные и фторидные стекла.

Исследовались кварцевое и многокомпонентные стекла на силикатной и фосфатной основе, имплантированные переходными элементами Cu, Mn, Co и Cr, а также содержащие серу многокомпонентные силикатные стекла, имплантированные Cr или Cr и Cu одновременно. Все изученные образцы обнаруживали узкие ЭПР сигналы, локализованные в области $g \sim 2$ и принадлежащие радиационно-индуцированным парамагнитным центрам, которые обсуждаются в Главе 3. В данной главе рассматриваются только спектры имплантированных переходных элементов.

5.1. ЭПР в Cu-имплантированных оксидных стеклах

Установлено, что медь в состоянии Cu²⁺ входит в силикатные и фосфатные стекла в количестве 10% от всей введенной меди, при этом она образует свои характерные комплексы в виде вытянутых октаэдров. При сравнительно низкой концентрации в фосфатных стеклах ионы Cu²⁺ обнаруживают тенденцию к кластеризации. В силикатном стекле наблюдается четырехкомпонентная сверхтонкая структура Cu²⁺ с расщеплением, существенно отличающимся от такового в стекле соответствующего состава, что указывает на различия в ближайшем окружении иона Cu²⁺ при введении меди путем ионной имплантации или через шихту с последующим плавлением.

5.2. ЭПР Mn⁺⁺ и образование антиферромагнитных включений в оксидных и фторидных стеклах, имплантированных Mn⁺

Показано, что Mn в силикатное стекло входит преимущественно в форме иона Mn²⁺, а в ультрафосфатном стекле при высокодозовом облучении концентрация Mn²⁺ оказалась на два порядка ниже концентрации введенного Mn. При этом в спектре ЭПР наблюдается сверхтонкая структура с параметрами, типичными для фосфатных стекол.

В силикатном и фосфатном стекле с низким содержанием P₂O₅ при высоких имплантационных дозах Mn, при комнатной температуре наблюдаются синг-

лет-

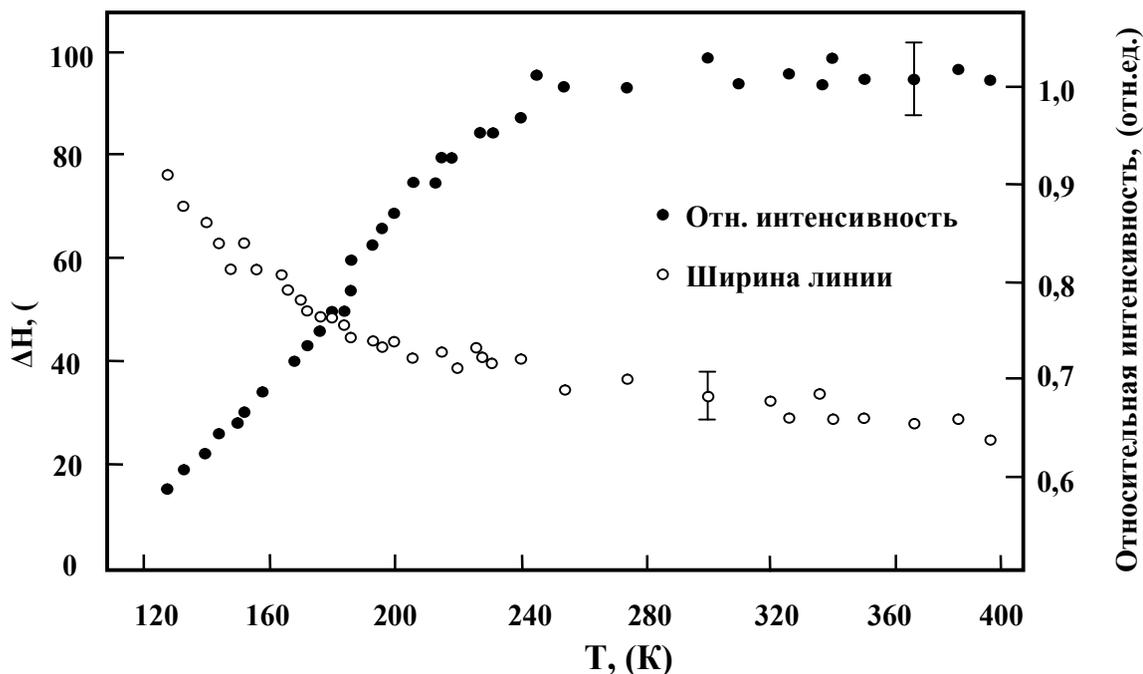


Рис.5 Температурная зависимость ширины линии, ΔH , и относительной интенсивности ЭПР сигнала Mn^{2+} в стекле S-2, имплантированном ионами Mn^{+} с энергией $E=150$ кэВ при дозе $D=10^{17}$ см $^{-2}$.

летные обменно суженные линии, обнаруживающие аномальную зависимость интенсивности и ширины при понижении температуры наблюдения (рис.5), указывающие на образование антиферромагнитных микрокристаллических частиц MnO . Установлено, что во фторалюминатных стеклах образуются антиферромагнитные микрокристаллические частицы MnF_2 . И те и другие были идентифицированы по температуре перехода из парамагнитного состояния в антиферромагнитное, вблизи которой и наблюдаются аномальные зависимости спектров ЭПР.

5.3. Кварцевое и многокомпонентные оксидные стекла, имплантированные кобальтом

Приведены и обсуждаются результаты имплантации Co^{+} в кварцевое стекло и стекла S-2 и P-13 (см. Табл.1).

5.3.1. Кварцевое стекло

Кварцевое стекло KB типа облучалось ионами Co^{+} с энергией $E=200$ кэВ при дозах $D=(0,1-6)\times 10^{16}$ см $^{-2}$. Установлено по данным ЭПР и оптической спектроскопии, что при низкодозовом облучении кварцевого стекла ионами Co после дней присутствует как Co^{2+} в октаэдрической координации, а при термической обработке в водородной атмосфере, частично переходит в состояние Co^{+} . При высокотемпературной термообработке образуются ферромагнитные частицы металлического Co нанометрового диапазона. Установлено, что 75% ионов Co^{2+} находится в октаэдрической координации, и порядка 15% — в тетраэдрической.

5.3.2. Многосоставные оксидные стекла.

Исследовались образцы S-2 и P-13 облученные ионами Co^+ с энергией 150 кэВ при дозах $D=2 \times 10^{15} - 3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

Установлено, что при низкодозовом облучении фосфатного стекла ионами Co последний присутствует как Co^{2+} в октаэдрической координации, а при термической обработке в водородной атмосфере, частично переходит в состояние Co^+ . В силикатном стекле ионы Co^{2+} находятся преимущественно в тетраэдрической координации. При высокотемпературной термообработке, как и в кварцевых стеклах, образуются ферромагнитные частицы металлического Co в нанометровом диапазоне.

5.4. Образование наноконструкций в стеклах, имплантированных переходными элементами

Описывается использование фазовых переходов, для определения состава сложных соединений. Особый интерес представляет осаждение в имплантированном слое шпинелей, обладающих интересными магнито-оптическими свойствами.

5.4.1. Шпинель MgCr_2O_4

Стекло состава близкого к составу минерала кордиерит ($52\text{SiO}_2-35\text{Al}_2\text{O}_3-13\text{MgO}$), имплантировалось ионами Cr^+ ($E=150 \text{ кэВ}$ при дозах $D=10^{16}-3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$).

При низкодозовом облучении обнаружены спектры ЭПР, характерные для "изолированных" ионов Cr^{3+} в октаэдрической координации. С увеличением дозы преобладает сигнал ЭПР от кластеров Cr^{3+} . Установлено, что при термической обработке образуются микрокристаллические частицы шпинели MgCr_2O_4 , идентифицированные на основании температурной зависимости спектров ЭПР и ее сравнении с таковой для поликристаллического MgCr_2O_4 , обнаруживающего переход из парамагнитного состояния в антиферромагнитное.

5.4.2. Халькогенидные шпинели

Исследовалось стекло состава $68\text{SiO}_2-10,3\text{K}_2\text{O}-9\text{Na}_2\text{O}-3,5\text{B}_2\text{O}_3-7,1\text{MgO}-2\text{CdS}$ (вес.%), которое ниже обозначается SKN и в котором возможно образование сульфидных шпинелей.

Шпинель CdCr_2S_4

Стекло SKN, облучалось ионами Cr^+ с энергией $E=150 \text{ кэВ}$ при дозах $2 \times 10^{15} \div 3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

Спектр ЭПР имплантированных образцов содержит линии с $g \sim 5,3$ и с $g=1,985$. Эти линии приписаны изолированным ионам Cr^{3+} . С увеличением дозы интенсивность линии с $g \sim 5,3$ уменьшается, тогда, как вторая линия возрастает по интенсивности. Во всех термически обработанных образцах наблюдается только линия с $g=1,98$.

Температурная зависимость интенсивности и ширины линии ЭПР Cr^{3+} в им-

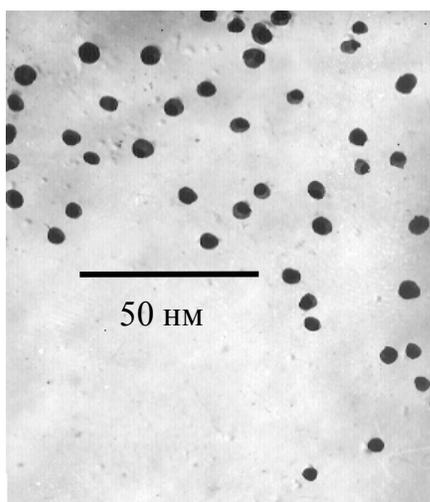


Рис.6 Микрофотография ТЕМ поперечного сечения пластины стекла SKN, имплантированного Cr при высоких дозах с последующей термообработкой.

плантационных слоях стекла SKN, которое было облучено ионами Cr^+ при высоких дозах с последующей термической обработкой, подобны той, что наблюдается для кристаллической шпинели CdCr_2S_4 .

Это позволило предположить, что частицы размером 4-7 нм (рис.6), которые осаждаются в термически обработанных SKN стеклах, имплантированных ионами Cr^+ , представляют собой включения кристаллического CdCr_2S_4 .

Шпинель CuCr_2S_4

Стекло SKN было облучено последовательно ионами Cr^+ и Cu^+ с энергией $E=150$ кэВ при дозах $2 \times 10^{15} \div 3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Энергия имплантируемых ионов была выбрана одинаковой, так как они имеют почти одинаковую проекционную длину. Отношение интенсивностей потоков Cr и Cu равно 2:1.

Установлено, что каждый из двух типов имплантированных ионов присутствует в изолированном друг от друга состоянии при низкодозовом облучении.

При высоких дозах наблюдается синглетная линия с $g \cong 2$. При высокотемпературной термообработке в аргоновой атмосфере в имплантационном слое образуются CdCr_2S_4 и CuCr_2S_4 соответственно с характерным для халькогенидных шпинелей переходом из парамагнитного состояния в ферромагнитное, что позволило идентифицировать их на основании температурной зависимости спектров ЭПР.

Как и другие хромовые халькогенидные шпинели, CuCr_2S_4 является ферромагнетиком с температурой Кюри $T_c=423$ К. Тот факт, что в области этой температуры в изученных имплантированных стеклах происходит резкое возрастание интенсивности линии позволило предположить образование наночастиц ферромагнитного соединения CuCr_2S_4 , а линия с $g \cong 2$ отнесена к сигналу ФМР обменно взаимодействующих между собой ионов Cr^{3+} и Cu^{2+} .

Выводы

1. Исследованы радиационные дефекты, возникающие в оксидных стеклах (12 составов) на основе главных стекообразователей (B_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5), подвергнутых воздействию пучков заряженных частиц (B^+ , C^+ , N^+ , O^+ , Ar^+ , Mn^+ , Cu^+ , Pb^+) при энергиях 80 и 150 кэВ и дозах $10^{15} - 10^{17}$ ионов/ см^{-2} . Установле-

но, что во всех изученных стеклах доминирующим дефектом является молекулярный ион кислорода O_2^- . Всего выявлено 9 типов спектров этого иона, отличающихся спектральными параметрами в зависимости от ближайшего окружения.

2. Наивысшие концентрации молекулярных ионов O_2^- наблюдались в боратных стеклах, и эти концентрации уменьшались в ряду: боратные > силикатные > боросиликатные > фосфатные > алюмофосфатные стекла. Это указывает на то, что по отношению к альфа-частицам и ядрам отдачи алюмофосфатные стекла являются более радиационно-стойкими, чем боросиликатные.
3. Дырочные центры, наблюдаемые в γ -облученных стеклах, при бомбардировке заряженными частицами с указанными энергиями и дозами, как правило, не наблюдаются, за исключением некоторых алюмоборатных стекол.
4. Изучена динамика трансформации фундаментального E' -центра, наблюдаемого в γ -облученных кварцевых стеклах, в так называемый центр E' -типа.
5. Во фторалюминатном стекле наблюдается центральная резонансная линия, обнаруженная ранее в γ -облученных фторидных стеклах. В то же время значительный вклад в сигнал ЭПР вносит молекулярный ион кислорода O_2^- , образующийся за счет примесного кислорода.
6. Установлена природа примесного центра, присутствующего практически во всех имплантированных стеклах. Это ион CO_2^- , образующийся в результате взаимодействия выбитых атомов кислорода с углеродом, попадающим на поверхность стекла из вакуумной системы в процессе имплантации.
7. Показано, что в многокомпонентных стеклах, имплантированных N, образуются парамагнитные молекулы NO_2 , которые раньше были обнаружены в кварцевых стеклах.
8. В спектрах фосфатных стекол, имплантированных Pb^{+} , обнаружена узкая линия, связанная со свинцом.
9. Установлено, что в оксидных стеклах, имплантированных ионом Cu^{+} , часть меди (около 10%) присутствует в форме иона Cu^{++} , находящегося в центре вытянутого кислородного октаэдра. Остальная медь находится в непарамагнитном состоянии, возможно, в виде коллоидных частиц.
10. Марганец, имплантированный в оксидные стекла, в основном находится в виде иона Mn^{2+} , при этом в некоторых образцах, где его концентрация мала, он обнаруживает сверхтонкую структуру с расщеплением, типичным для стекла данного состава. В большинстве имплантированных стекол наблюдаются линии от кластеров Mn^{2+} , связанных спин-спиновым взаимодействием. Установлено образование антиферромагнитных кристаллических частиц MnO , для которых в области температуры Нееля происходит критическое уширение линии и резкое уменьшение её интенсивности. Аналогичный эффект имеет место для фторалюминатного стекла, в котором при имплантации Mn образуются частицы антиферромагнитного MnF_2 .
11. 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

ла в восстановительных условиях появляется линия, которая отнесена к иону Co^{2+} . В силикатных стеклах при низких дозах и температурах 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 отнесена к суперпарамагнитным частицам ферромагнитного металлического Co .

12. Установлено образование микрочастиц шпинели MgCr_2O_4 в термически обработанном стекле кордиеритового состава, имплантированного ионами Cr .
13. Изучено многокомпонентное стекло, содержащее серу, имплантированное ионами Cr , спектры ЭПР которого при изменении температуры указывают на образование в имплантированном слое микровключений кристаллической ферромагнитной шпинели CdCr_2S_4 . Имплантация в то же стекло одновременно Cr и Cu с последующей термической обработкой приводит к образованию микрочастиц другой ферромагнитной халькошпинели CuCr_2S_4 .
14. Установлено, что при имплантации переходных элементов в оксидные и фторидные стекла они могут внедряться как "изолированные" ионы в различных валентных и координационных состояниях. При высокодозовом облучении и (или) термической обработке, переходные элементы образуют металлические коллоидные частицы или сложные соединения с атомами стекла или соимплантированными ионами.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. Богомоллова Л.Д., Павлушкина Т.К., Стефановский С.В., Тепляков Ю.Г., Труль О.А. Спектроскопические исследования натриево- и алюмосиликофосфатных стекол. // Физика и химия стекла, Том 19, №3, 1993, 449-459
2. Богомоллова Л.Д., Иванов И.А., Стефановский С.В., Тепляков Ю.Г., Труль О.А. Структура алюмоборосиликатных, боросиликофосфатных и алюмоборосиликофосфатных стекломатериалов, имитирующих остеклованные радиоактивные отходы. // Физика и химия стекла, Том 19, №5, 1993, 781-793
3. L.D.Bogomolova, V.A.Jachkin, S.A.Prushinsky, S.A.Dmitriev, S.V.Stefanovsky, Yu.G.Teplyakov and F.Caccavale. Paramagnetic species induced by ion implantation of Pb^{2+} and Cr^{3+} ions in oxide glasses. // Journal of Non-Crystalline Solids, V.241, 1998, P.174-183
4. L.D.Bogomolova, V.A.Jachkin, S.A.Prushinsky, S.A.Dmitriev, S.V.Stefanovsky, Yu.G.Teplyakov, F.Caccavale, E.Cattaruzza, R.Bertoncello and F.Trivillin. Paramagnetic defects induced by ion implantation in oxide glasses. // Journal of Non-Crystalline Solids, V.210, 1997, P.101-118
5. L.D.Bogomolova, V.A.Jachkin, S.A.Prushinsky, S.V.Stefanovsky, Yu.G.Teplyakov and F.Caccavale. EPR study of paramagnetic species in oxide glasses implanted with nitrogen. // Journal of Non-Crystalline Solids, V.220, 1997, P.109-126
6. L.D.Bogomolova, Yu.G.Teplyakov, V.A.Jachkin, V.L.Bogdanov, V.D.Khalilev, F.Caccavale and S.Lo Russo. On the formation of paramagnetic defects in ion-implanted fluoroaluminate glasses. // Journal of Non-Crystalline Solids, V.202, 1996, P.178-184

7. L.D.Bogomolova, Yu.G.Teplyakov, A.A.Deshkovskaya and F.Caccavale. Some peculiarities of EPR spectra of E[?]-centers in ion-implanted silica glasses. // Journal of Non-Crystalline Solids, V.202, 1996, P.185-193
8. L.D.Bogomolova, Yu.G.Tepliakov and F.Caccavale. EPR of some oxide glasses implanted with Mn⁺ and Cu⁺ ions. // Journal of Non-Crystalline Solids, V.194, 1996, P.291-296
9. L.D.Bogomolova, Yu.G.Teplyakov, V.A.Jachkin, S.A.Prushinsky, V.L.Bogdanov, V.D.Khalilev, F.Caccavale and S.LoRusso. On the formation of radiation-induced defects in fluoroaluminate glasses. // Optical Materials, V.5, 1996, P.311-320
10. L.D.Bogomolova, Yu.G.Tepliakov, A.A.Dashkovskaya and F.Caccavale. On the Formation of Paramagnetic Defects of E'-type in Ion-Implanted Silica Glass. // Fundamentals of Glass Science and Technology 1993, Proceedings of the Second Conference of the European Society of Glass. Science and Technology, Venice, Italy, 1993, p.527
11. Богомолова Л.Д., Тепляков Ю.Г., Стефановский С. В. Парамагнитные центры в ион-имплантированных стеклах, имитирующих остеклованные радиоактивные отходы. // IX Международная конференция молодых ученых по химии и химической технологии "МКХТ-95". Тезисы докладов. М. РХТУ им. Д.И. Менделеева. 1995. С.118.
12. Bogomolova L.D., Teplyakov Y.G., Stefanovsky S.V., Dmitriev S.A. EPR of Radiation Centers in Ion-Implanted Glasses Simulating Vitrified Radioactive Wastes. // Proc. Fifth Int. Conf. Radioactive Waste Management and Environmental Remediation ICEM '95. Berlin, Germany, 1995. V.1., P.409-411.
13. Тепляков Ю.Г., Стефановский С.В. ЭПР в ион-имплантированных натриево-алюмосиликатных и натриево-алюмофосфатных стеклах. // X Международная конференция молодых ученых по химии и химической технологии "МКХТ-96". Тезисы докладов. М. РХТУ им. Д.И. Менделеева. 1996. С.181.
14. Bogomolova L.D., Stefanovsky S.V., Teplyakov Y.G., Dmitriev S.A. Formation of Paramagnetic Defects in Oxide Glasses during the Bombardment of Their Surface with Charged Particles. // Scientific Basis for Nuclear Waste Management XX, Materials Research Society Symposium Proceedings, 1997, V.465, P.657-664.
15. L.D.Bogomolova, V.V.Tarasova, Yu.G.Tepliakov. EPR study of some spinels of nanometer sized in oxide glasses implanted with ions of transition elements. // 1st International Symposium on Innovations in Advanced Materials for Electronics & Optics (ISIAMEO-1-La Rochelle 2006), 2006, Universite de La Rochelle, France, P.11
16. L.D.Bogomolova, S.V. Stefanovskiy, Yu.G.Tepliakov. Nanostructure formation in the ion implanted nuclear waste glasses. Abstract XXI th Congress on Glass, Strasburg, July 1-6, 2007, P.237.
17. L.D.Bogomolova, V.V.Tarasova, Yu.G.Tepliakov. Study of some chalcogenide inclusions of nanometre size in oxide glasses implanted with ions of transition elements. // 3rd International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides. Brasov, Romania, 2007, CD-ROM