

Магнитный резонанс металлических наночастиц в стеклообразном диоксиде кремния, имплантированном ионами железа

© В.Б. Гусева, А.Ф. Зацепин, В.А. Важенин*, В. Schmidt**, Н.В. Гаврилов***, С.О. Чолах

Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия

* Научно-исследовательский институт физики и прикладной математики Уральского государственного университета,
620083 Екатеринбург, Россия

** Research Center Rossendorf, Institute of Ion beam Physics and Materials Research,
D-01314 Dresden, Germany

*** Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук,
620016 Екатеринбург, Россия

E-mail: valentina.guseva@usu.ru

(Поступила в Редакцию 15 июня 2004 г.)

Методом магнитного резонанса исследовано кварцевое стекло, облученное ионами Fe^+ в стационарном и импульсном режимах. Дозы облучения составляли $1 \cdot 10^{15}$, $1 \cdot 10^{16}$ и $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Для образцов с дозой $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ независимо от режима облучения обнаружено появление широкого ориентационно-зависимого сигнала. В предположении, что наблюдаемый спектр обусловлен ферромагнитным резонансом возникшей фазы металлического железа, проведена оценка формы включений.

Работа выполнена в рамках Федеральной программы „Интеграция“ (проект № ЛО135), плана Уральского НОЦ „Перспективные материалы“ (award N REC-005, EK-005-X1, CRDF) и INTAS (проект N 01-0458).

1. Введение

Одним из наиболее перспективных направлений развития физики твердого тела сегодня является создание и изучение наноразмерных объектов. Наноматериалы играют важную роль в различных областях науки и техники (физика, химия, материаловедение, медицина, биология и т.д.). Преимущества нанотехнологий связаны в первую очередь с тем, что, управляя размерами и формой наноструктур, материалам можно придавать совершенно новые функциональные характеристики. Вместе с тем добиться прогресса в создании наноструктур можно только при условии ясного понимания принципов, определяющих физико-химические свойства таких материалов и методы их изготовления.

Наряду с наиболее распространенными методами создания изолированных наноструктур, в основе которых лежит химический синтез либо послойное выращивание, существует возможность получать наноразмерные объекты в приповерхностных слоях уже готового материала. Такую возможность обеспечивает имплантация ускоренных ионов в вещество.

В оптических оксидных стеклах воздействие потока ускоренных ионов металла при определенных условиях приводит к образованию в приповерхностном слое коллоидных металлических частиц размером порядка нескольких нанометров, обеспечивающих нелинейные эффекты при прохождении света [1–6]. Имплантированные парамагнитными ионами диэлектрические стекла применяются также в качестве магнитных материалов [7,8].

Задача настоящей работы заключалась в исследовании изменений в структуре кварцевого стекла, возникающих вследствие воздействия облучения магнитными иона-

ми в различных режимах и с различными дозами, и в анализе возможностей магнитного резонанса для обнаружения и оценки формы возможных скоплений имплантированных частиц. Исследования проводились методами ферромагнитного (ФМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

2. Методика эксперимента

Исследованные образцы представляли собой полированные диски кварцевого стекла типа I диаметром 10 mm, с поверхностью оптического качества, облученные ионами Fe^+ . Флюэнс (интегральный поток ускоренных ионов при облучении) составлял $1 \cdot 10^{15}$, $1 \cdot 10^{16}$ и $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

Для облучения в импульсном режиме применялся ионный источник, разработанный в Институте электрофизики УрО РАН, с конструкцией, аналогичной описанной в [9]. Энергия ионов $E = 30 \text{ keV}$, время импульса — $400 \mu\text{s}$, плотность тока пучка $2\text{--}7 \text{ mA/cm}^2$. В процессе облучения температура поверхности не превышала 400 K.

Для облучения в стационарном режиме был использован двухсотвольтовый высокопоточный ионный источник DANFYSIC (Исследовательский центр Россендорфа, Германия). Облучение проводилось с использованием природного изотопа железа, а также с использованием ионов ^{57}Fe (содержание изотопа в пучке было не менее 90%). Энергия ионов составляла 100 keV, плотность тока пучка $8\text{--}10 \text{ mA/cm}^2$, температура поверхности в процессе имплантации не превышала 350 K.

Основная часть экспериментальной работы, связанная с регистрацией спектров ФМР, проводилась на установке, состоящей из модернизированного ЭПР — спектро-

метра РЭ1301 трехсантиметрового диапазона с высокочастотной модуляцией магнитного поля, позволяющего проводить измерения в полях до 7.5 kG, устройств изменения, стабилизации и измерения температуры и системы компьютерной регистрации спектров.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для образцов, подвергнутых облучению в импульсном режиме, спектр магнитного резонанса как при комнатной, так и при низкой температуре наблюдался только в случае максимальной дозы облучения ($1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$). Неожиданной для аморфного материала оказалась зависимость положения резонансного сигнала от угла между вектором приложенного магнитного поля \mathbf{H} и нормалью \mathbf{n} к поверхности образца (рис. 1). При температуре 133 К для сигнала, соответствующего $\mathbf{H} \parallel \mathbf{n}$, было зарегистрировано смещение в высокие поля (рис. 2). Сигнал

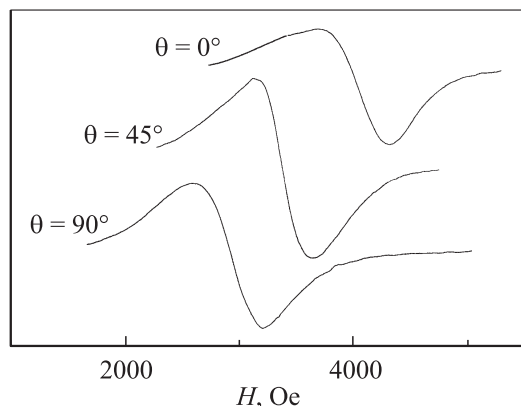


Рис. 1. Спектр ФМР кварцевого стекла, имплантированного ионами Fe^+ с энергией 30 keV, полученный для образца с поверхностной плотностью ионов $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. θ — угол между нормалью к поверхности образца и вектором магнитного поля \mathbf{H} . $T = 297 \text{ K}$.

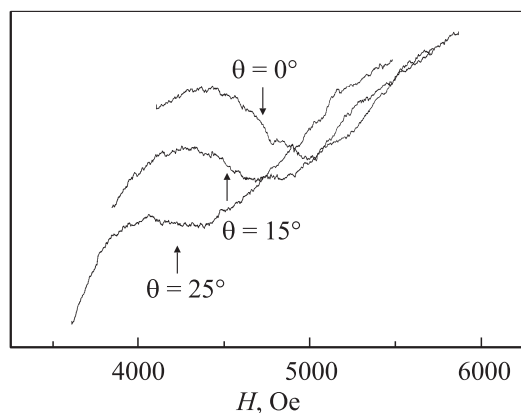


Рис. 2. Спектр ФМР кварцевого стекла, имплантированного Fe^+ (энергия 30 keV, флюенс $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$). Магнитное поле \mathbf{H} образует с нормалью к поверхности угол θ , $T = 133 \text{ K}$.

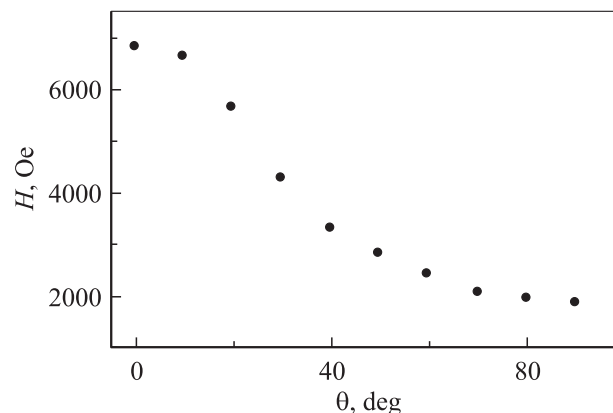


Рис. 3. Зависимость положения сигнала ФМР кварцевого стекла, имплантированного ионами Fe^+ с энергией 100 keV, от угла θ между нормалью к поверхности образца и магнитным полем \mathbf{H} . Флюенс $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

в ориентации $\mathbf{H} \perp \mathbf{n}$ зарегистрировать не удалось, так как он маскировался широким паразитным сигналом резонатора.

При исследовании образцов, облучавшихся в стационарном режиме, также был обнаружен широкий сигнал для дозы $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Зависимость положения от направления магнитного поля для него оказалась более сильной (рис. 3). Наблюдавшиеся сигналы имели слегка асимметричную форму.

В образцах с меньшей дозой сигнала ФМР либо ЭПР обнаружены не были. Отсутствие спектра ФМР в образцах с малыми дозами ионного облучения может быть связано с уменьшением размеров и количества ферромагнитных зерен. В то же время спектр ЭПР, обусловленный кластерами или отдельными парамагнитными ионами железа, может не наблюдаться в связи с незначительной концентрацией таких центров, а также с ориентационным усреднением спектров отдельных ионов в аморфном материале.

Для объяснения ориентационной зависимости сигнала образцов с максимальной дозой ионов Fe^+ первоначально было сделано предположение о наличии выделенного направления (жестко связанного с поверхностью образца) главных осей, образовавшихся при имплантации парамагнитных центров. Однако такое предположение не позволяло объяснить аномально большую ширину наблюдавшегося сигнала, которая к тому же слабо менялась при изменении направления магнитного поля. Сравнение с результатами, приведенными в работах [1,8,10], свидетельствует в пользу другого механизма. Наблюдаемый в кварцевом стекле, имплантированном железом, широкий, ориентационно-зависимый сигнал может быть обусловлен (как и в силикатном стекле [8]) ферромагнитным резонансом в образующейся при имплантации микрофазе железа. Изменение положения сигнала, наблюдавшееся при понижении температуры, в этом случае может быть связано с температурной зависимостью намагниченности насыщения.

Оценка формы ферромагнитных включений на основании проведенных измерений

E , keV	ν_{res} , MHz	T , K	Направление поля	\mathbf{H} , Oe	ΔH_{pp}^* , Oe	ΔN	l/l_{\perp}	R_p^{**} , nm	d_{max} , nm
30	9380	295	$\mathbf{H} \parallel \mathbf{n}$	4046	600	0.49	0.91	27	57
			$\mathbf{H} \perp \mathbf{n}$	2994	600	0.27	0.95		
		133	$\mathbf{H} \parallel \mathbf{n}$	4700	650	0.67	0.88		
100	9400	295	$\mathbf{H} \parallel \mathbf{n}$	6850	800	2.13	0.68	68	200
			$\mathbf{H} \perp \mathbf{n}$	1890	1000	2.11	0.67		

* ΔH_{pp} — расстояние между пиками производной сигнала поглощения переменного электромагнитного поля.

** R_p — проективный пробег (среднее значение проекции траектории иона на нормаль к облученной поверхности), рассчитанный с использованием вычислительной программы TRIM; в случае стационарного облучения с энергией 100 keV учтено распыление поверхностного слоя SiO₂ толщиной около 15 nm.

В соответствии с [11], частота ферромагнитного резонанса для эллипсоидального образца в случае, когда магнитное поле \mathbf{H} направлено вдоль оси вращения эллипсоида ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{n}$), записывается в виде

$$\omega_{\text{res}} = 2 \cdot \pi \cdot \nu_{\text{res}} = \gamma \cdot (H - \Delta N \cdot M_S), \quad (1)$$

где M_S — намагниченность насыщения, $\Delta N = N_{\parallel} - N_{\perp}$ — разность между параллельным и перпендикулярным оси вращения размагничивающими факторами формы, β — магнетон Бора, \hbar — постоянная Планка, $\gamma = g\beta/\hbar$ — гиромагнитное отношение. В магнитном поле, перпендикулярном оси вращения эллипсоида ($\mathbf{H} \perp \mathbf{n}$), выражение для резонансной частоты имеет вид

$$\omega_{\text{res}} = 2 \cdot \pi \cdot \nu_{\text{res}} = \gamma \cdot (H^2 + \Delta N \cdot M_S H). \quad (2)$$

Результаты оценок, проведенных с использованием соотношений (1) и (2), в предположении, что M_S отдельных включений железа составляет 1700 Oe [8], а значение g -фактора — 2.084 ± 0.004 (усредненное значение для поликристаллического α -Fe [12,13]), представлены в таблице. Полученное значение ΔN позволяет оценить соотношение полуосей эллипсоида вращения l/l_{\perp} , связанное с $\Delta N/4\pi$ формулой Осборна [11], и определить с учетом величины проективного пробега R_p максимальный диаметр включений металлической фазы d_{max} . В случае низких температур для определения ΔN использовалось значение M_S , оцененное из зависимости $M_S(T)$, приведенной в работе [14].

Как следует из таблицы, при стационарном облучении форма металлических включений сильнее отклоняется от сферической. Такое различие может быть обусловлено разницей в степени локального проплавления стекла при облучении в импульсном и стационарном режимах.

В [8], где отношение полуосей преципитатов α -железа составило 0.44 при переходе от параллельной к перпендикулярной ориентации магнитного поля (относительно нормали к поверхности образца) ширина сигнала

ФМР увеличивалась в несколько раз. В нашем случае для образца, облученного ионами с энергией 30 keV, при отношении полуосей, близком к 1, ширина линии и в параллельной, и в перпендикулярной ориентации была практически одинаковой, тогда как для образца, облученного в стационарном режиме, при переходе к перпендикулярному направлению поля ширина линии несколько возросла.

Согласно результатам работы [13], протяженность спектра ФМР, обусловленного сферически-симметричными включениями α -железа с хаотически ориентированными относительно немагнитной матрицы кристаллическими осями, составляет $5/3H_a = 5/3 \cdot 2K_1/M_S$, где K_1 — первая константа кристаллографической магнитной анизотропии, H_a — поле магнитной анизотропии. Предполагая, что ширина линии сигналов ферромагнитного резонанса для образца, облученного в импульсном режиме (с почти сферической формой преципитатов), обусловлена пространственным разбросом в ориентации кристаллографических осей, для K_1 получаем значение $540 \cdot 10^3 \text{ erg/cm}^3$ ($H_a \approx 10^3 \text{ Oe}$), достаточно близкое к величинам, приведенным в [13,14].

В соответствии с данными таблицы, максимальный размер металлических частиц не превышает величины 57 nm для энергии 30 keV и 200 nm для энергии 100 keV. Если, используя известные значения плотности и молярной массы железа, оценить количество таких частиц на единицу площади, для дозы $1 \cdot 10^{17}$ можно получить значение порядка единицы на квадратный сантиметр. Однако очевидно, что в действительности имеет место распределение частиц по величине, и можно предполагать, что достаточно большую часть от общего числа частиц составляют включения с характерными размерами порядка десяти нанометров. Изменение значения намагниченности и соответствующий разброс M_S , связанный с присутствием частиц малого размера, могут являться причиной дополнительного уширения сигнала магнитного резонанса.

4. Заключение

Результаты проведенных методами магнитного резонанса исследований кварцевого стекла, облученного ионами Fe⁺ с дозами $1 \cdot 10^{15}$, $1 \cdot 10^{16}$ и $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, свидетельствует о присутствии ферромагнитной фазы железа для образцов с дозой $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Характер угловой зависимости резонансного сигнала свидетельствует о том, что включения являются изолированными и имеют форму, близкую к сферической. Пороговая доза ($1 \cdot 10^{17}$ ионов Fe⁺) для наблюдения ферромагнитного резонанса не зависит от режима облучения, который, однако, оказывает заметное влияние на форму образующихся металлических частиц. Имплантация ионов железа в малых дозах ($\leq 2 \cdot 10^{16}$) не приводит к возникновению парамагнитных центров в количествах, достаточных для их обнаружения.

Авторы выражают благодарность Д.Р. Емлину, М.Ю. Артемову и В.В. Овчинникову за помощь в работе.

Список литературы

- [1] Л.Д. Богомолова, В.А. Жачкин. ФХС **24**, 1, 3 (1998).
- [2] H. Hosono, R.A. Zuhr. J. Non-crystalline Solids **178**, 160 (1994).
- [3] K. Fukumi, A. Chayahara, N. Kitamara, T. Akai, J. Hayakawa, K. Fujii, M. Satou. J. Non-crystalline Solids **178**, 155 (1994).
- [4] T.S. Anderson, R.H. Magruder, R.A. Weeks, R.A. Zuhr. J. Non-crystalline Solids **203**, 155 (1996).
- [5] O. Mariuyata, Y. Senda, S. Omi. J. Non-Crystalline Solids **259**, 100 (1999).
- [6] A. Nakajima, H. Nakao, T. Futatsugi, N. Yokoyama. J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 4, 1317 (1999).
- [7] А.Л. Степанов, В.Н. Попок, Д.Е. Холд. ФХС **28**, 2, 131 (2000).
- [8] А.А. Бухарев, А.В. Казаков, Р.А. Манапов, И.Б. Хайбуллин, Н.Р. Яфаев. ФХС **12**, 3, 376 (1986).
- [9] I.G. Brawn. Rev. Sci. Instr. **68**, 10, 30 (1994).
- [10] G. Wichard, R.A. Weeks, R.A. Zuhr. Proc. XIV Int. Congress on Glass. Nauka, Leningrad (1989). Vol. 26. P. 271.
- [11] С.В. Вонсовский. Ферромагнитный резонанс. Гос. изд-во физ.-мат. лит., М. (1961). 343 с.
- [12] Z. Frait. Czech. J. Phys. B **27**, 2, 185 (1997).
- [13] D.L. Griscom, E.J. Friebele, D.B. Shinn. J. Appl. Phys. **50**, 3, 2402 (1979).
- [14] H. Gengalgen, U. Hoffman. Phys. Stat. Sol. **29**, 91 (1968).