

Разработка прозрачных радиозащитных стекол методом ионной имплантации

Богомолова Л.Д. к.ф.м.н., НИИЯФ МГУ им. М.В.Ломоносова
Павлушкина Т.К., к.т.н., ОАО «Институт стекла», Москва, РФ.

Известна высокая биологическая активность электромагнитных полей. Источниками высокочастотных излучений являются радио, телевидение, мониторы персональных компьютеров, радиотелефоны, навигационные приборы и т.д. В настоящее время широко используется спутниковая радиосвязь, ретрансляционные передающие станции, индивидуальные приемные антенны, расположенные на окнах и балконах жилых домов и установленные на промышленных зданиях и сооружениях спортивных и культурно-просветительных комплексах.

Как отмечают медики, наиболее чувствительными системами организма человека к действию электромагнитного излучения являются: нервная, иммунная, эндокринная и половая системы. Биологический эффект влияния, накапливаясь в течение длительного времени, может привести к серьезным заболеваниям.

На биологическую реакцию под действием электромагнитного излучения влияет: интенсивность поля, частота излучения и его продолжительность. Защита от воздействия электромагнитного облучения может осуществляться установкой радиоотражающих или радиопоглощающих экранов.

Целью нашей работы является создание радиозащитного остекления, рекомендуемого использовать в жилых и общественных зданиях и, особенно, при строительстве школ, дошкольных учреждений, больниц и лечебно-оздоровительных комплексов.

Известные радиозащитные стекла, окрашенные в массе оксидами переходных элементов, значительно снижают светопропускание лучей видимой части спектра и не пригодны для остекления зданий.

Нами разработана технология получения прозрачных радиозащитных материалов на основе строительного листового стекла путем имплантации ионов переходных элементов в его поверхностный слой.

Частицы нанометрового размера, внедренные в то или иное вещество, обнаруживают свойства, значительно отличающиеся от свойств исходного материала.

Одним из методов, используемых для создания наночастиц в диэлектриках, является ионная имплантация. В процессе ионной имплантации поверхность твердого тела (стекла) облучается тяжелыми заряженными частицами (ионами), ускоренными до энергии от нескольких кэВ до нескольких мэВ, при этом происходит частичное распыление подложки с внедрением (имплантацией) в нее ускоренных ионов.

Ионная имплантация имеет ряд уникальных преимуществ перед другими методами получения наночастиц, благодаря способности образовывать большие объемы фракций наночастиц в приповерхностном слое, возможности контроля размера частиц, глубины и ширины слоя на микронной шкале. Таким образом, возможно имплантировать в стекла катионы различных элементов, при этом стекло остается прозрачным. Размер частиц зависит от полной дозой облучения, плотности тока, температуры подложки (в данном случае – стекла), а глубина проникновения имплантируемых частиц определяется энергией заряженных частиц и их атомной массой.

Причиной поглощения электромагнитного излучения образующимися в поверхностном слое стекла наночастицами может быть диссипативный резонанс..

Диссипативный резонанс – явление нарастания колебаний в распределенной колебательной системе под действием внешних периодических сил за счет образования структуры порядка. Под действием синхронной внешней силы, в нашем случае монохроматической электромагнитной волны, частицы начинают перемещаться вдоль некоторых направлений. Частицы придут в движение. При определенных условиях неравномерность распределения частиц будет уменьшаться, а амплитуда колебаний увеличиваться. В имплантационном слое будет образовываться периодическая структура порядка в виде зон с повышенной плотностью числа частиц, колеблющихся с большой амплитудой, т.е. электромагнитные колебания переходят в механические.

Выбор импланта и оптимальной дозы облучения проводили на модельных стеклах, синтезированных из химически чистых реактивов во избежание попадания в стекломассу примесных ионов, способных взаимодействовать с имплантированными ионами переходных элементов (ПМ).

Для идентификации соединений, образующихся в стекле после имплантации, намечено использовать метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), который, кроме того, позволяет исследовать эволюцию состояний ПМ в процессе ионной имплантации, в частности образование кластеров ПМ, предшествующих возникновению наночастиц

В процессе работы синтезированы модельные стекла для проведения имплантации и исследованы их свойства с целью выбора оптимального импланта.

Синтезированные модельные стекла имеют следующий молярный химический состав: $64\text{SiO}_2 - 2\text{Al}_2\text{O}_3 - 15\text{Na}_2\text{O} - 5\text{MgO} - 10\text{CaO} - 4\text{B}_2\text{O}_3$ (состав S-1) и $65\text{P}_2\text{O}_5 - 10\text{B}_2\text{O}_3 - 10\text{Al}_2\text{O}_3 - 15\text{MgO}$ (состав P-1). Мы использовали также листовое флоат-стекло, имеющее следующий состав в масс. %: $\text{SiO}_2 - 72,25$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,75$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,07$; $\text{CaO} - 8,95$; $\text{MgO} - 4,15$; $\text{Na}_2\text{O} - 13,4$; $\text{K}_2\text{O} - 0,2$ и $\text{SO}_3 - 0,23$ (состав S-2).

Проваренные и осветленные стекла выливались на подогретую металлическую плиту и плоские образцы отжигались в муфельной электрической печи при температурах 670°C (состав S-1) и 570° (состав P-1) при времени выдержки равном одному часу. Снижение температуры до комнатной проходило в режиме остывающей печи.

Из отожженных образцов стекол методом шлифовки и полировки изготавливали пластины размером $20\times 20\times 4$ мм, $30\times 30\times 4$ мм, $10\times 10\times 0,5$ мм, $10\times 20\times 0,5$ мм и $20\times 20\times 1$ мм.

На синтезированных модельных стеклах проводили имплантацию ионами переходных элементов при энергии $E = 150$ кэВ и потоках (F) меняющихся в диапазоне от $2\cdot 10^{15}$ до $5\cdot 10^{17}$ ионов/см². Плотность потока составляла $j=0,5\div 1\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Стекла были исследованы с помощью ЭПР и оптической спектроскопии в видимом и ближнем УФ диапазоне.

Измерения поглощения электромагнитного излучения 3-см диапазона проводились с использованием волноводного тракта радиоспектрометра РЭ-1306. Источником излучения служил клистронный генератор мощностью 50 мВт, на выходе которого стоял аттенюатор, позволявший регулировать выходящую мощность в широких пределах. Далее шла система волноводов, подводящая сигнал к детекторной секции, соединенной с миллиамперметром, измеряющим выпрямленный детектором ток, пропорциональный мощности. Исследуемый образец стекла зажимался фланцами двух отрезков волноводном тракте. Полученные нами экспериментальные результаты приведены в табл. 1

**Ослабление мощности электромагнитного излучения при длине волны 3 см
стеклами, имплантированными переходными элементами.**

№№ пп	Имплантант	Ослабление мощности излучения, дБ		
		Стекло P-1	Стекло S-1	Стекло листовое S-2
1.	-	3,6	2,0	2,8
2.	Титан, Ti	6,2	8,4	7,8
3.	Ванадий, V	11,4	16,3	18,2
4.	Хром, Cr	9,8	11,6	12,4
5.	Марганец, Mn	9,6	14,2	15,3
6.	Железо, Fe	20,2	28,6	29,4
7.	Кобальт, Co	28,4	32,6	32,5
8.	Никель, Ni	30,2	34,1	34,6
9.	Медь, Cu	20,3	29,6	28,4
10.	Вольфрам, W	18,6	22,8	24,7
11.	Молибден, Mo	9,7	18,4	16,3

Анализируя экспериментальные результаты, приведенные в табл. 1, видно, что стекла на силикатной основе обладают более высоким радиозащитным эффектом в отличие от стекла P-1, где стеклообразователем является пентоксид фосфора.

Наибольшее ослабление электромагнитного излучения наблюдается в имплантированном стекле (S-1 и S-2), содержащем металлические коллоидные частицы размером порядка 5 нм и однородным по своей величине в отличие от образующихся композитов переходных металлов и оксидов. Наиболее высокое поглощение электромагнитного излучения наблюдается в случае выделения в поверхностном слое ферромагнитных металлических наночастиц кобальта и никеля.

На микрофотографиях, полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа, видны сферические наночастицы размером от 3 до 10 нм, образующиеся благодаря поверхностному натяжению на границы частиц и матрицы стекла.

Обнаружено, что в том случае, когда образуются более крупные наночастицы и, тем более, когда их размер неоднороден и меняется в широких

пределах, стекла поглощают меньше электромагнитного излучения СВЧ диапазона за счет нарушения условий диссипативного резонанса.

Степень поглощения электромагнитного излучения имплантированного переходными элементами листового оконного стекла (S-2) возрастает после термической обработки при 610°C в восстановительной атмосфере водородноаргоновой среды (табл. 2). При этом в структуре поверхностного слоя наблюдаются сферические частицы, размер которых увеличивается от 5 нм при дозе облучения $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ до 10 нм при дозе 10^{17} см^{-2} благодаря восстановлению ионов до металлического состояния и объединения их в кластеры.

Таблица 2

Ослабление мощности СВЧ излучения имплантированным термообработанным стеклом S-2

№№ пп	Имплант	Ослабление мощности измерения, дБ
1.	Железо, Fe ⁺	31,6
2.	Кобальт, Co ⁺	36,2
3.	Никель, Ni ⁺	37,4
4.	Медь, Cu ⁺	32,3
5.	Вольфрам, W ⁺	29,5

Таким образом, анализируя полученные экспериментальные результаты при имплантации листового оконного стекла (S-2) переходными элементами, можно сделать следующие выводы:

1. При имплантации до доз $F \leq 10^{16} \text{ см}^{-2}$ все переходные элементы входят в стекло в изолированном состоянии и валентных формах, типичных для этих элементов, введенных в стекломассу в небольших количествах вместе с шихтой.

2. Увеличение дозы от 10^{16} до $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ приводит к тому, что изолированные ионы начинают агрегироваться в кластеры, связанные спин-спиновыми взаимодействиями, которые, в свою очередь, являются предшественниками образования наночастиц.

3. Высокодозовая имплантация порядка $6 \cdot 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-2}$ приводит к образованию в облучаемых стеклах наночастиц различного типа: оксидов (MnO, VO₂, Cr₂O₃, CrO₂ и т.д.); сложных соединений (например: Ti_xPO₄), коллоидных металлических частиц (Co, Ni, Cu, W).

Оксиды и композиты регистрировались по фазовым переходам и температурным зависимостям спектров ЭПР. Коллоидные металлические частицы, как, например, Co, Ni, являются ферромагнетиками и обнаруживают температурную зависимость формы и ширины линии ЭПР, характерные для них, что также говорит в пользу ЭПР как метода исследования, хотя ферромагнетики могут исследоваться также с помощью магнитных измерений. В других случаях образование наночастиц идентифицируется по наличию полосы поглощения поверхностного плазмонного резонанса коллоидных металлических частиц и микрофотографиям.

Наночастицы образуются легче при термической обработке стекла в восстановительных условиях аргоноводородной среды.

Существенным моментом при разработке радиозащитных стекол является сохранение их прозрачности в видимом диапазоне света.

На рис. 1 приведены спектры поглощения стекла S-2, легированного CoO и имплантированного ионом Co⁺ при дозе $D=6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Как видно из рисунка, стекло окрашенное в массе оксидом кобальта в небольших количествах, имеет синий цвет и мало пропускает лучей видимой части спектра. Стекло, имплантированное кобальтом, практически прозрачно в видимом диапазоне.

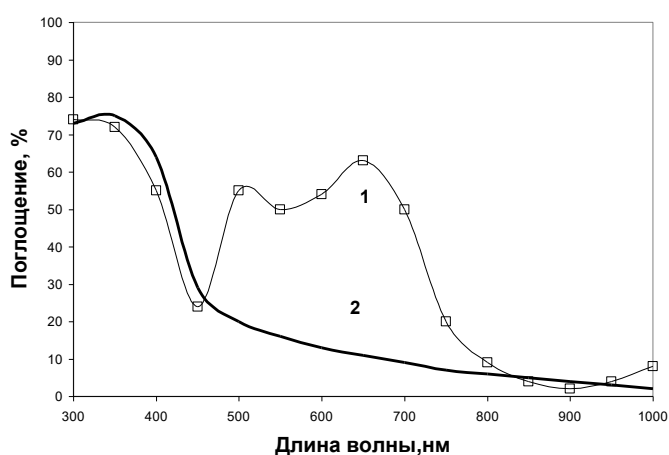


Рис. 1 Спектры поглощения оконного стекла, легированного CoO (1) и имплантированного ионом Co⁺ при дозе $D=6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (спектр 2)

Спектр ЭПР образца S-1, имплантированного Co⁺ при дозе $D=2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, записанный при 4,2 К, (рис.2) представляет собой широкую ($\Delta H \approx 100 \text{ мТ}$) асимметричную линию с $g=4,18$. Оптический спектр образца S-1 содержит полосы поглощения при 515, 580 и 655 нм. Эти полосы обусловлены переходами

${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$, ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$, ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_2(F)$, соответственно, для иона Co^{2+} в тетраэдрической координации [1].

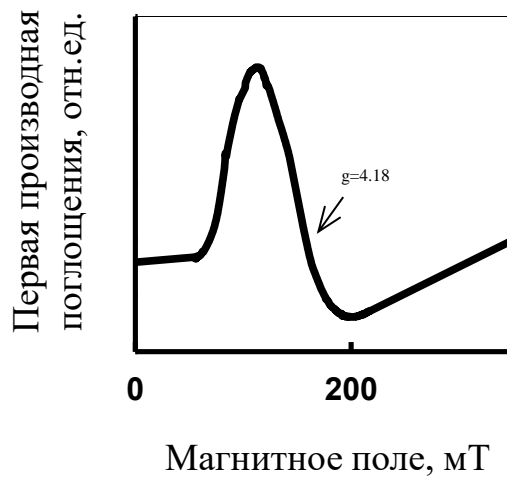


Рис. 2. Спектр ЭПР образца S-1, облученного при $D=8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ записанный при 4,2 К

В стекле S-1, не подвергавшемся термической обработке, при дозах $D > 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при комнатной температуре наблюдается линия с $g=2,22 \pm 0,02$ шириной $\Delta H=40 \text{ мТ}$. Ее ширина возрастает до 65-70 мТ при 77 К.

Металлический Co является ферромагнетиком с температурой Кюри $T_c=1388 \text{ К}$. Согласно [4] сигнал ферромагнитного резонанса (ФМР) металлического Co с $g=2,22$ наблюдается при комнатной температуре. Мы предполагаем, что в образцах, имплантированных Co^+ при дозе $D > 10^{16} \text{ см}^{-2}$, линия с $g=2,22$ обусловлена ФМР металлического Co.

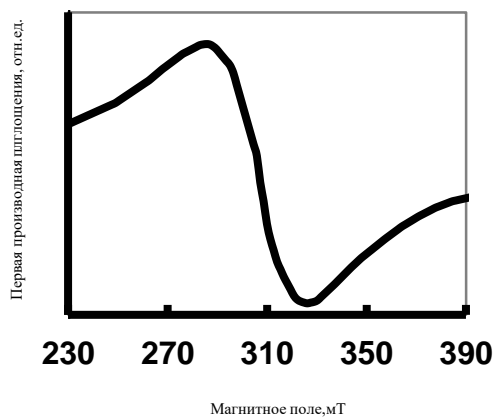


Рис. 3. ЭПР спектр стекла, имплантированного ионами Co^+ при дозе $D=3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, не подвергавшемся термической обработке, записанный при комнатной температуре

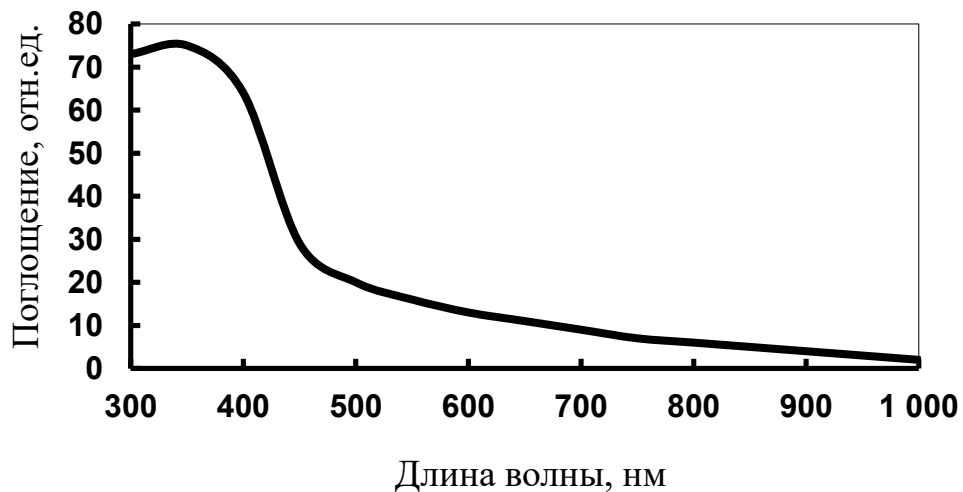


Рис. 4. Оптический спектр стекла S-1, записанный при комнатной температуре

На рис.4 показан оптический спектр стекла S-1, имплантированного Co^+ при дозе $D=6.1016 \text{ см}^{-2}$, записанный при комнатной температуре. Слабое плечо видно при 340 нм. Оно может быть связано с поверхностным плазмонным резонансом коллоидных частиц металлического Co

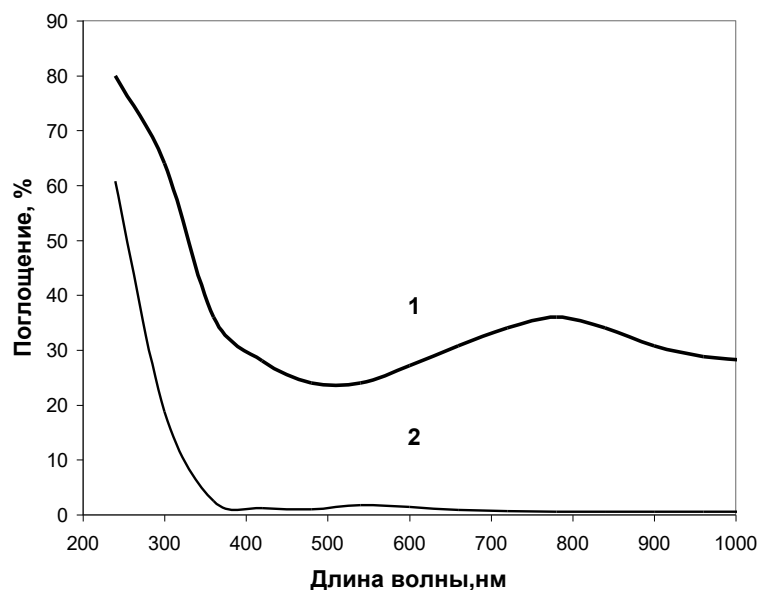


Рис. 5 Оптические спектры меди, введенной в стекломассу в количестве 0,3 масс. % CuO (спектр 1) и в листовом стекле.

В стеклах, имплантированных медью при дозе <1016 , наблюдаются характерные для иона Cu^{2+} в тетрагонально вытянутом октаэдре спектры ЭПР с

четырёхкомпонентной сверхтонкой структурой и оптические спектры с полосой поглощения 750 нм. В образцах, имплантированном медью при дозе 10^{17} см⁻²

Спектр ЭПР не наблюдается, но в оптическом спектре появляется полоса поглощения плазмонного резонанса при 560 нм, характерного для металлических наночастиц меди (Рис.5).

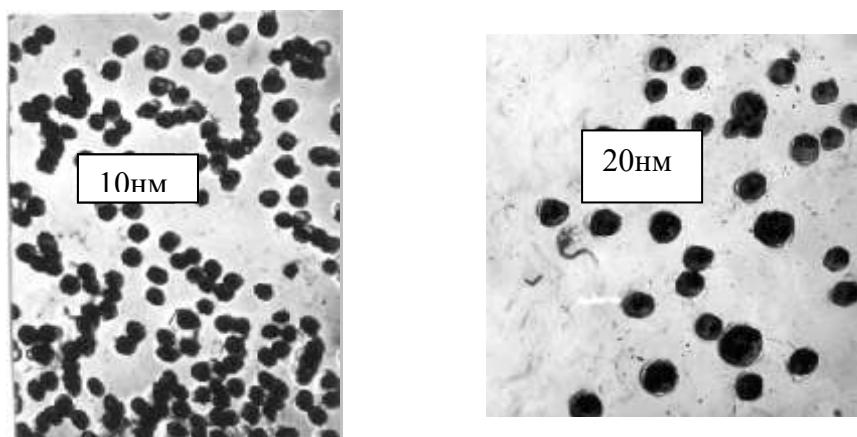


Рис. 6. ТЕМ микрофотографии стекла S-1, имплантированного Co^+ при дозах $D=3 \cdot 10^{16}$ (слева) и $2 \cdot 10^{17}$ см⁻² (справа)

На рис. 6 показаны микрофотографии, полученные с помощью просвечивающего микроскопа для стекла S-1, облученного при дозах $5 \cdot 10^{16}$ см⁻² и $3 \cdot 10^{17}$ см⁻². Как следует из этих фотографий, частицы имеют сферическую форму в стеклах благодаря поверхностному натяжению на границе частицы и матрицы стекла. Размер частиц увеличивается с дозой облучения.

В образце P-1, имплантированном ионами V^+ при дозах $F \leq 10^{16}$ см⁻² наблюдается спектр ЭПР со сверхтонкой структурой, принадлежащий изолированным ионам VO^{2+} . Оптический спектр содержит полосы поглощения, характерные для иона V^{4+} . В стеклах P-1, имплантированных V^+ при потоках $F > 10^{17}$ см⁻² синглетная линия с $g \sim 1,96$ и $H_{pp} \sim 13 \div 20$ мТ наблюдается при комнатной температуре. Температурная зависимость этой линии показана на рис.6. Резкий перегиб этой зависимости в области ~ 350 К свидетельствует о существовании фазового перехода. Известно, что кристаллы VO_2 обнаруживает переход металл – изолятор при ~ 340 К. Спектры ЭПР V^{4+} в VO_2 наблюдаются, когда эти кристаллы содержат примеси, замещающие V^{4+} в антиферромагнитных парах.

Таким образом, образование микрокристаллических вкраплений в стеклах, имплантированных ванадием, диагностируется с помощью ЭПР благодаря

фазовому переходу металл-изолятор в VO_2 , отраженный в резком перегибе на температурной зависимости ширины линии.

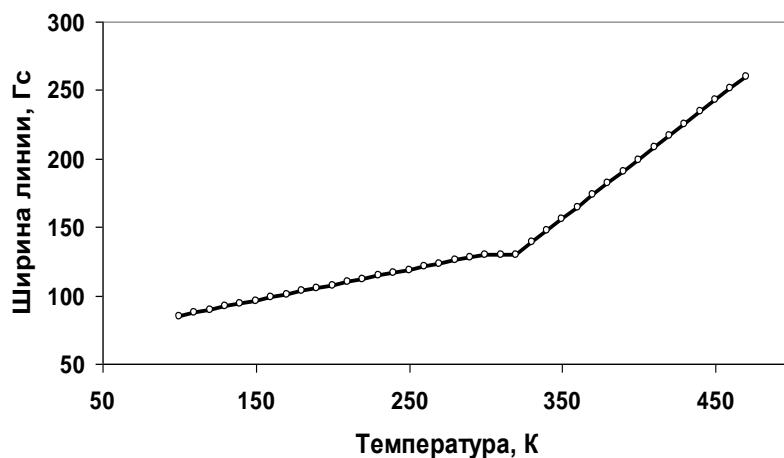


Рис.7 Температурная зависимость ширины линии V^{4+} в стекле P-1

Обнаружено, что при имплантации до доз $F \leq 10^{16} \text{ см}^{-2}$ все переходные элементы входят в стекло преимущественно в изолированном состоянии и валентных формах, типичных для этих элементов, введенных в оксидные стекла через шихту с последующим плавлением. Увеличение дозы (от 10^{16} до $6 \cdot 10^{16}$) приводит к тому, что изолированные ионы начинают агрегироваться в кластеры, связанные сильными спин-спиновыми взаимодействиями.

При высокодозовой имплантации ($F = 6 \cdot 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-2}$) в стеклах образуются наночастицы (размером 5-10 нм) различного типа: оксиды (MnO , VO_2 , Cr_2O_3 , CrO_2), сложные соединения (например, Ti_xPO_4), коллоидные металлические частицы (Co , Ni , Cu , W).

Изучение поверхности листовых стекол, выпускаемых промышленностью, в частности, оптических искажений, видимых в проходящем и отраженном свете, показало, что самым качественным является термополированное стекло, получаемое флоат-способом, т.к. микронеоднородность на его поверхности не превышает 0,01 мк.

Измерения поглощения электромагнитного излучения имплантированными модельными и листовыми стеклами показало, что ослабление мощности ЭМИ находится в пределах 6,2-30,2 дБ для фосфатного стекла и 7,8-34,1 дБ для силикатных стекол. Наибольший радиозащитный эффект наблюдается на стеклах, имплантированных никелем (Ni^+) и кобальтом (Co^+). Степень поглощения

ЭМИ можно увеличить до 37,5 дБ путем проведения термообработки при 610°C в восстановительной атмосфере в водородноаргоновой среде.

Выбор вида имплантируемого переходного элемента и режимов облучения листового оконного стекла позволил получить в его поверхностном слое наночастицы, поглощающие электромагнитное излучение СВЧ диапазона.

Радиозащитный эффект сочетается с высокой прозрачностью стекла, т.к. наночастицы образуются в слое, не превышающим 110 нм в отличие от известных радиопоглощающих стекол непрозрачных или окрашенных до насыщенных цветов в видимой области спектра.

Разработанное нами стекло может быть успешно использовано для остекления детских и лечебных учреждений, оздоровительных комплексов и жилых домов, обеспечивая защиту людей от воздействия электромагнитного излучения.

Литература

1. Абдрашитова Э.И., Зуева В.Н., Ходаковская Р.Я. – «Парамагнитный резонанс Ni(II) и Ni(III) в стеклообразной матрице $2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$ » - ДАН СССР, 1972, т. 202, № 1, с.103-105.
2. Radharkrtishna S., Bhaskar Rao T. - "Opticfl and ESR study of nickel ions in magnesium sulfated heptahidrate" - Crystal Lattice Defects, 1981, V.9, N 1, p.93-100.
3. Bortanello R., Glisenty A., Granozzi G., Battaglin G., «Study of silica glass implanted with tungsten» - J. Non-Crystalline Solids, 1993, V.162, №3, p.205-216.
4. Morishita Y., Tanaka K. – «Optical absorption in Co-doped silicate glasses» - J.Appl. Physics - V.93, №2, p.999-1003.