

Наночастицы железа в аморфном SiO₂: рентгеновские эмиссионные и абсорбционные спектры

© Э.З. Курмаев, Д.А. Зацепин, С.О. Чолах*, В. Schmidt**, У. Harada***, Т. Tokushima***, Н. Osawa****, S. Shin****, T. Takeuchi*****

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

* Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия

** Институт ионно-лучевой физики Исследовательского центра Россендорф,
Д-01314 Дрезден, Германия

*** Институт Харима,
679-5138 Хиого, Япония

**** Институт физики твердого тела, Университет Токио,
277-8581 Чибя, Япония

***** Токийский научный университет,
162-8601 Токио, Япония

E-mail: kurmaev@ifmlrs.uran.ru

(Поступила в Редакцию 6 августа 2004 г.)

Методами рентгеновской эмиссионной и абсорбционной спектроскопии исследована локальная структура химической связи ионов Fe, имплантированных в стекла SiO₂ (энергия имплантации 100 keV, флюэкс $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$). Анализ рентгеновских эмиссионных и абсорбционных Fe L-спектров посредством их сравнения со спектрами эталонов показал, что имплантированные в стеклообразную матрицу SiO₂ наночастицы железа находятся в окисленном состоянии. Наиболее вероятным механизмом перехода наночастиц Fe в оксидную форму в процессе имплантации предполагается разрыв связей Si–O–Si с последующим формированием связей Si–Si и Fe–O.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-16674) и Совета по грантам Президента РФ для поддержки ведущих научных школ (грант № НШ 1026.2003.2).

1. Введение

Нанокластеры 3d-металлов (Fe, Ni и Co), диспергированные в диэлектрические матрицы, обладают повышенными магнитным моментом и коэрцитивной силой, сдвигом петли гистерезиса, а также многообразием интересных магнитооптических свойств [1], что позволяет использовать их в качестве оптических переключателей, затворов, волноводов [2], магнитных хладогентов и устройств магнитной записи высокой плотности [3,4]. Аморфный диоксид кремния SiO₂, как наиболее важный диэлектрический материал современной электроники, широко используется в качестве основы для диспергирования металлических наночастиц. При этом ионная имплантация является мощным инструментом для введения наноразмерных частиц металла в диэлектрические матрицы вследствие простоты и точности контроля микроструктуры наноконструкций, количественного анализа имплантированных ионов и профиля их распределения по глубине, размеру частиц и их распределения в нанокластере и т.п. Более того, ионная имплантация полностью совместима с существующей в настоящее время технологией производства кремниевых полупроводников и может быть осуществлена практически с любой металлической добавкой. В настоящей работе представлены результаты исследований локальных конфигураций химической связи ионов железа, имплантиро-

ванных в стекло SiO₂, методами мягкой рентгеновской эмиссионной и абсорбционной спектроскопии.

2. Методика приготовления образцов и описание эксперимента

Диоксид кремния облучался ионами железа дозой $16^{16} \text{ ions/cm}^2$ с использованием $^{56}\text{Fe}^+$ (близок к природной смеси изотопов, образец *a*) и $^{57}\text{Fe}^+$ (изотоп 57, образец *b*). До ионной имплантации образцы стекол диаметром 10 mm и толщиной 0.8 mm подвергались влажной химической чистке в растворе H₂O₂/H₂SO₄ = 1 : 1 при 120°C, затем были промыты в деионизированной воде и высушены. Ионная имплантация выполнена на 200 kV установке DANFYSIK High Current Implanter в исследовательском центре Россендорф, Германия. Образцы устанавливались на держатель и фиксировались на нем с помощью клейкой углеродной пленки. Имплантация производилась разделенными по массе заряженными ионами ^{57}Fe по нормали к поверхности образца при комнатной температуре. При этом давление в имплантационной камере составляло 10^{-6} Torr. Образцы облучались при флюэнсах от 1×10^{14} до $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ и плотности тока 0.1–0.2 $\mu\text{A/cm}^2$. Энергия ионов составляла $E = 100 \text{ keV}$ во всех актах имплантации, что соответствовало их пробегу в диоксиде кремния

$R_p = 83$ nm (максимум распределения Гаусса) для доз вплоть до 1×10^{16} cm⁻². При наивысшей дозе имплантации 1×10^{17} cm⁻² максимум профиля распределения ионов ⁵⁷Fe расположен на меньшей глубине (68 nm) вследствие увеличения распыления (примерно 15 nm для SiO₂). Максимальная атомная доля ⁵⁷Fe в SiO₂ составляла 20% для дозы 1×10^{16} cm⁻². Относительное содержание изотопа ⁵⁷Fe в имплантированных образцах стекол было $\sim 90\%$ (оставшиеся 10% приходились на другие изотопы железа). Для имплантации ионов ⁵⁶Fe⁺ использовался 500 kV High Voltage Implanter исследовательского центра Россендорф, Германия. Условия подготовки образцов и их имплантации были аналогичны условиям, приведенным выше. Вследствие меньшего ионного тока, обеспечиваемого второй установкой, использовалось меньшее разделение по массе, что привело к появлению в имплантированных образцах изотопов 55, 56 и 57 с наивысшей концентрацией ⁵⁶Fe.

Рентгеновские эмиссионные и абсорбционные спектры были получены на пучковой линии BL27SU Spring-8 (Япония) с использованием мягкого рентгенофлуоресцентного спектрометра. Хорошо сфокусированный пучок (менее 10 μm) позволил применить бесщелевой спектрометр, обладающий улучшенной пропускной способностью и высокой эффективностью регистрации спектров. Данный спектрометр со сферической дифракционной VLS-решеткой (VLS — Varied Line Spacing — штрихи с переменным шагом) и ПЗС-детектором обеспечивал энергетическое разрешение $E/\Delta E = 1000$ [5].

3. Результаты и обсуждение

Наш анализ Fe 2*p*-спектров поглощения основан на данных работ [6,7], в которых приведены систематические исследования и интерпретация расчетных 2*p*-спектров поглощения переходных 3*d*-металлов. Рентгеновские 2*p*-спектры поглощения разрешены дипольными правилами отбора и представляют собой электронные переходы с основного 2*p*-уровня на вакантные 3*d*-состояния, соответствуя при этом переходу из основного состояния с конфигурацией $2p^63d^n$ в возбужденное состояние $2p^53d^{n+1}$. Поскольку кулоновское взаимодействие между дыркой на основном 2*p*-уровне и 3*d*-электронами существенно, 2*p*-спектры поглощения определяются локальной электронной структурой и несут информацию о степени окисления и симметрии ионов переходного 3*d*-металла в конкретном соединении. 2*p*_{3/2} и 2*p*_{1/2} спектральные компоненты четко разделены благодаря спин-орбитальному взаимодействию и проявляют мультиплетную структуру, поскольку уширение за счет времени жизни основной дырки крайне мало. Как показано в работах [6,7], различие между расчетными 2*p*-спектрами основного состояния различных ионов железа (Fe²⁺ и Fe³⁺) ярко выражено и может быть использовано для идентификации химического состояния ионов железа, имплантированных в SiO₂. На рис. 1 показаны результаты измерений рентгеновских

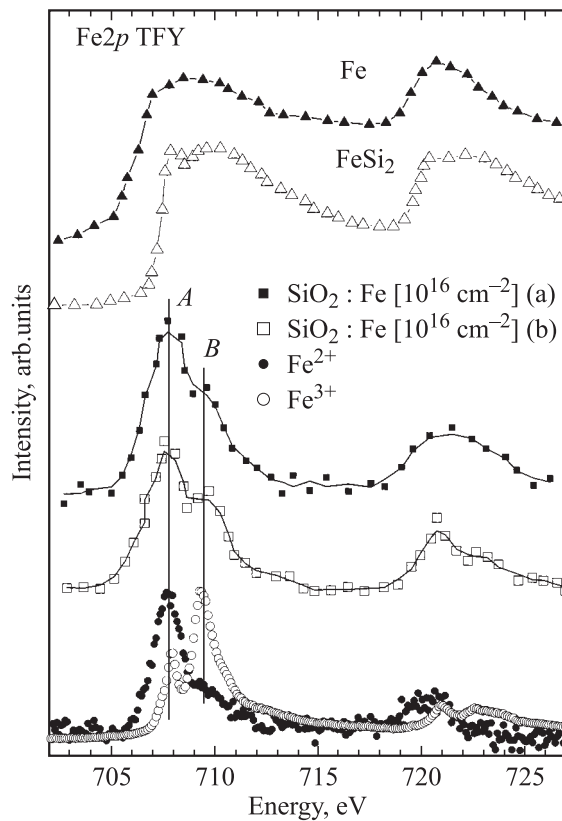


Рис. 1. Рентгеновские абсорбционные (TFY) Fe 2*p*-спектры ионов железа, имплантированных в стекла SiO₂. Для сравнения приведены спектры эталонных образцов.

Fe 2*p*-спектров поглощения Fe-имплантированного SiO₂. Их интенсивность нормирована на низкоэнергетичный пик A, расположенный при энергии ~ 707.8 eV. Удалось измерить рентгеновские Fe 2*p*-спектры поглощения только для образцов с наивысшей дозой облучения ($D = 1 \times 10^{16}$ cm⁻²). 2*p*-спектры состоят из низкоэнергетичной 2*p*_{3/2} (L₃) и высокоэнергетичной 2*p*_{1/2} (L₂) компонент, расщепленных примерно на 13 eV. Относительная интенсивность пика B при энергии ~ 709.3 eV в спектрах всех образцов Fe-имплантированного SiO₂ крайне близка к таковой у двухвалентного Fe (характеризуется более высокой интенсивностью пика A), но значительно отличается от интенсивности пика B у трехвалентного Fe. Следует заметить, что 2*p*-спектры не могут быть интерпретированы в рамках одночастичного приближения, поскольку электронные корреляции в атомах с частично заполненной 3*d*-оболочкой крайне значительны [6]. Эффекты твердого тела обычно вводятся в атомоподобные расчеты 2*p*-спектров поглощения путем включения кристаллического поля, учитывающего локальную симметрию атома металла и матричные элементы различной гибридизации 3*d*-орбиталей с окружающими лигандами [6]. Установлено, что одноконфигурационное приближение позволяет с удовлетворительной точностью моделировать экспериментальные L-спектры поглощения 3*d*-металлов различных соедине-

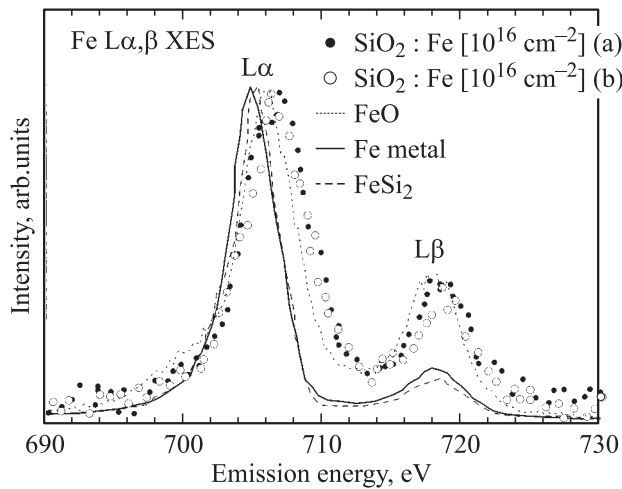


Рис. 2. Сравнение рентгеновских эмиссионных (XES) Fe $L\alpha, \beta$ спектров имплантированного ионами железа стекла SiO_2 со спектрами чистого металла Fe и оксида FeO.

ний. Согласно экспериментальным спектрам трехвалентных и двухвалентных атомов Fe (рис. 1), двухпиковая структура Fe $2p$ -спектров поглощения обнаружена для конечного состояния с электронной конфигурацией d^5 (Fe^{3+}), а однопиковая структура — для конфигурации d^6 (Fe^{2+}). Поэтому, учитывая данные результаты, можно заключить, что диспергированные наночастицы Fe взаимодействуют с SiO_2 и окисляются до состояния Fe^{2+} . Также установлено, что химическое состояние атомов железа в имплантированном диоксиде кремния не чувствительно к замене на изотоп железа.

Нерезонансные рентгеноэмиссионные Fe $L\alpha, \beta$ спектры $\text{SiO}_2:\text{Fe}$ (рис. 2) могут быть проанализированы аналогичным образом. Как и в случае с Fe $2p$ -спектрами поглощения, мы смогли измерить образцы только с дозой облучения $D = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Рентгеноэмиссионные Fe $L\alpha, \beta$ спектры соответствуют электронным переходам $\text{Fe } 3d4s \rightarrow 2p_{3/2,1/2}$ и отображают занятые состояния Fe $3d4s$. Как видно из рис. 2, отношение интенсивностей полос $L\beta/L\alpha$ крайне мало для чистого металла и отличается от значения 0.5, ожидаемого для среднестатистического заполнения внутренних уровней с $j = 3/2$ и $1/2$ вследствие безызлучательного перехода Костера–Кронига $L_2L_3M_{4,5}$ [8]. Известно, что величина относительной интенсивности $L\beta/L\alpha$ увеличивается при переходе от чистых $3d$ -металлов к их оксидам, поскольку вероятность безызлучательного перехода $L_2L_3M_{4,5}$ в $3d$ -оксидах гораздо ниже, чем в металлах [9]. Одной из возможных причин (например, для $3d$ -оксидов с диэлектрическими свойствами) может быть наличие в энергетическом спектре электронных состояний запрещенной зоны. Относительная интенсивность $L\beta/L\alpha$ в $\text{SiO}_2:\text{Fe}$ для исследованных образцов выше, чем в спектрах металлического железа и FeSi_2 , и полностью идентична таковой в FeO. Исходя из изложенного выше, можно заключить, что атомы Fe в $\text{SiO}_2:\text{Fe}$ после имплантации

находятся в валентном состоянии $2+$. Данный вывод полностью согласуется с результатами измерений Fe $2p$ -спектров поглощения.

Полученные результаты интерпретированы следующим образом. Известно, что нанокристаллические частицы металла термодинамически метастабильны и химически активны. Частицы железа в нанометрической шкале пиррофорны и могут легко окисляться [10]. Согласно выполненным нами исследованиям, ионы железа переходят в оксидную форму с последующим образованием кластеров в процессе имплантации SiO_2 . Предполагается, что вследствие имплантации происходит разрыв связей Si–O–Si, формирование связей Si–Si и последующий захват атомов кислорода атомами железа с образованием оксида FeO в виде малых кластеров. Аналогичное поведение наблюдается для SiO_2 , имплантированного атомами Co [11].

4. Заключение

Методами рентгеновской эмиссионной и абсорбционной спектроскопии поглощения исследован аморфный диоксид кремния после имплантации ионами железа. Обнаружено, что процесс имплантации сопровождается возникновением оксидной формы наночастиц железа вследствие разрушения связей Si–O–Si и образования связей Si–Si и Fe–O. При этом валентность атомов железа составляет $2+$. Показано, что валентное состояние атомов железа в имплантированном аморфном диоксиде кремния не чувствительно к замене на изотоп железа.

Список литературы

- [1] F. Conella, P. Mazzoldi. In: Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology / Ed. H.S. Nalwa. Academic Press, San Diego (2000). P. 81.
- [2] H. Gleiter. Progr. Mater. Sci. **33**, 223 (1989).
- [3] R.D. Shull, R.D. McMichael, L.J. Swartzendruber, L.H. Bennett. In: Magnetic properties of Fine Particles / Eds J.L. Dormann, D. Fiorani. North-Holland, Amsterdam (1992). P. 161.
- [4] J. Löffler, H. van Swygenhoven, W. Wagner, J. Meier, B. Doudin, J.-Ph. Ansermet. Nanostruct. Mater. **9**, 523 (1997).
- [5] T. Tokushima, Ph.D. Thesis. Hiroshima University (2003).
- [6] G. van der Laan, I.W. Kirkman. J. Phys.: Condens. Matter **53**, 1185 (1992).
- [7] F. de Groot. Chem. Rev. **101**, 1779 (2001).
- [8] H.V. Skinner, T.G. Bullen, J. Jonston. Philos. Mag. **45**, 1070 (1954).
- [9] В.Р. Галахов, Е.З. Курмаев, В.М. Черкашенко. Изв. АН СССР. Сер. физ. **49**, 1513 (1987).
- [10] S. Gangopadhaya, G.C. Hadjipanayis, S.I. Shah, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, V. Papaefthymiou, A. Kostikas. J. Appl. Phys. **70**, 5888 (1991).
- [11] O. Cintora-Gonzales, D. Muller, C. Estournes, M. Richard-Plouet, R. Poinsot, J.J. Grob, J. Guille. Nucl. Instr. Meth. B **178**, 144 (2001).