

РАЗРАБОТКА ПРОЗРАЧНЫХ РАДИОЗАЩИТНЫХ СТЕКОЛ МЕТОДОМ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

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 используются 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 комплексов.

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

На биологическую реакцию от действия электромагнитного излучения влияют: интенсивность поля, частота излучения и его продолжительность. Защита от воздействия электромагнитного облучения может обеспечиваться установкой радиоотражающих или радиопоглощающих экранов. Радиозащитное остекление рекомендуется использовать в жилых и общественных зданиях, особенно в школах, дошкольных учреждениях, больницах и лечебно-оздоровительных комплексах.

Известные радиозащитные стекла, окрашенные в массу 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, а также возможности контроля размера частиц, глубины и ширины слоя на микронной шкале. Таким образом, имплантировать в стекла катионы различных элементов можно, стекло при этом остается прозрачным. Размер частиц зависит от полной дозы 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 син-

хронной внешней силы (в нашем случае — монохроматической электромагнитной волны) частицы начинают перемещаться вдоль некоторых направлений. Частицы приходят 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 имплантата 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 были синтезированы модельные стекла для проведения имплантации и исследованы их свойства с целью выбора оптимального имплантата.

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. %): $\text{SiO}_2 - 72,25, \text{Al}_2\text{O}_3 - 0,75, \text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,07, \text{CaO}$

Табл. 1. Ослабление мощности электромагнитного излучения при длине волны 3-см стеклами, имплантированными переходными элементами

Имплантат	Ослабление мощности излучения, дБ		
	Стекло P-1	Стекло S-1	Стекло листовое S-2
—	3,6	2	2,8
Титан, Ti	6,2	8,4	7,8
Ванадий, V	11,4	16,3	18,2
Хром, Cr	9,8	11,6	12,4
Марганец, Mn	9,6	14,2	15,3
Железо, Fe	20,2	28,6	29,4
Кобальт, Co	28,4	32,6	32,5
Никель, Ni	30,2	34,1	34,6
Медь, Cu	20,3	29,6	28,4
Вольфрам, W	18,6	22,8	24,7
Молибден, Mo	9,7	18,4	16,3

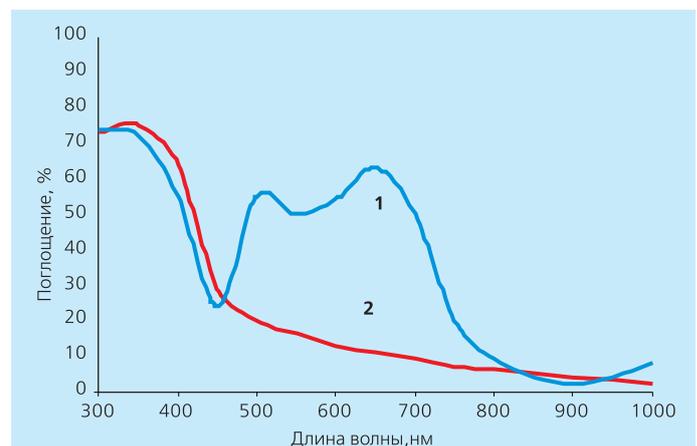


Рис. 1. Спектры поглощения оконного стекла, легированного CoO (1) и имплантированного ионом Co^+ при дозе $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (2)

– 8,95, MgO – 4,15, Na₂O – 13,4, K₂O – 0,2 и SO₃ – 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 °С (состав S-1) и 570 °С (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 следующих размеров: 20x20x4 мм, 30x30x4 мм, 10x10x0,5 мм, 10x20x0,5 мм и 20 x20x1 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 $j = 0,5 - 1$ мА/см². 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 в волноводном тракте. Полученные нами экспериментальные результаты приведены в табл. 1.

При анализе экспериментальных результатов, приведенных 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 в 5 нм и однородном 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,

Табл. 2. Ослабление мощности СВЧ излучения имплантированным термообработанным стеклом S-2

Имплантат	Ослабление мощности измерения, дБ
Железо, Fe ⁺	31,6
Кобальт, Co ⁺	36,2
Никель, Ni ⁺	37,4
Медь, Cu ⁺	32,3
Вольфрам, W ⁺	29,5

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 °С в восстановительной атмосфере водородно-аргоновой среды (табл. 2). При этом в структуре поверхностного слоя наблюдаются сферические частицы, размер которых увеличивается от 5 нм при дозе облучения $5 \cdot 10^{16}$ см² до 10 нм при дозе 10^{17} см² благодаря восстановлению ионов до металлического состояния и объединения их в кластеры.

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

1. При имплантации до дозы $F \leq 10 \cdot 10^{16}$ см² 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 $6 \cdot 10^{16}$ см² 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 $6 \cdot 10^{16} - 10^{17}$ см² 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, например Co и 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 по микрофотографиям.

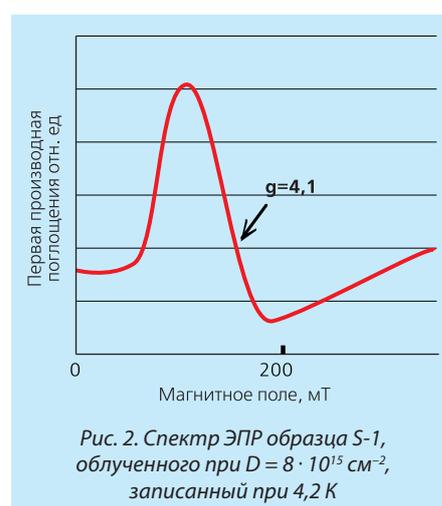


Рис. 2. Спектр ЭПР образца S-1, облученного при $D = 8 \cdot 10^{15}$ см⁻², записанный при 4,2 К

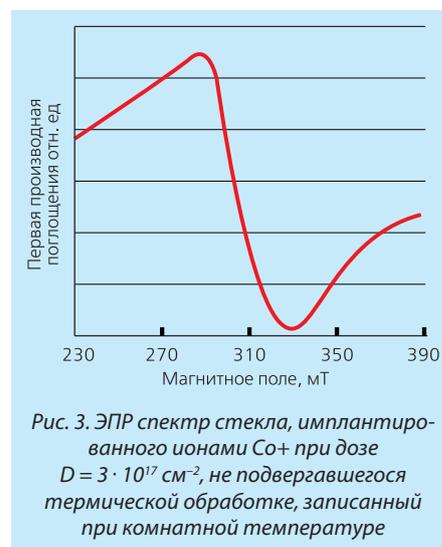


Рис. 3. ЭПР спектр стекла, имплантированного ионами Co⁺ при дозе $D = 3 \cdot 10^{17}$ см⁻², не подвергнутого термической обработке, записанный при комнатной температуре

Наночастицы легче образуются при термической обработке стекла в восстановительных условиях аргоно-водородной среды.

Существенный момент при разработке радиозащитных стекол — сохранение их прозрачности в видимом диапазоне света.

На рис. 1 приведены спектры поглощения стекла S-2, легированного CoO и имплантированного ионом Co⁺ при дозе $D = 6 \cdot 10^{16}$ см². Как видно из рисунка, стекло, окрашенное в массу оксидом кобальта в небольших количествах, имеет синий цвет и мало пропускает лучей видимой части спектра. Стекло, имплантированное кобальтом, практически прозрачно в видимом диапазоне.

Спектр ЭПР образца S-1, имплантированного Co⁺ при дозе $D = 2 \cdot 10^{15}$ см², записанный при 4,2 К (рис. 2), представляет собой широкую ($\Delta H \approx 100$ 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 Co²⁺ в тетраэдрической координации [1].

В стекле S-1, не подвергнутому термической обработке, при дозах $D > 10^{16}$ см² при комнатной температуре наблюдает-

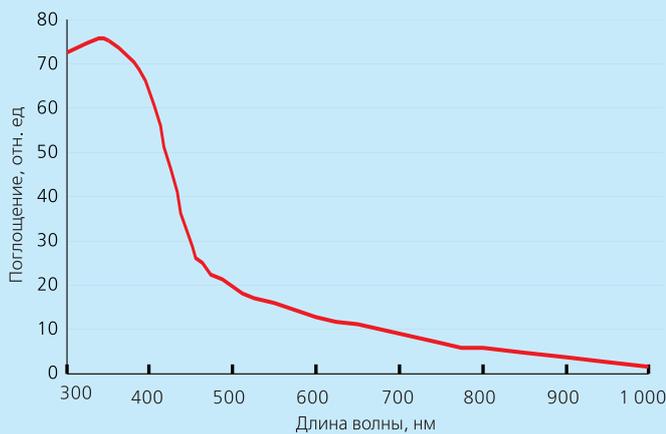


Рис. 4. Оптический спектр стекла S-1, записанный при комнатной температуре

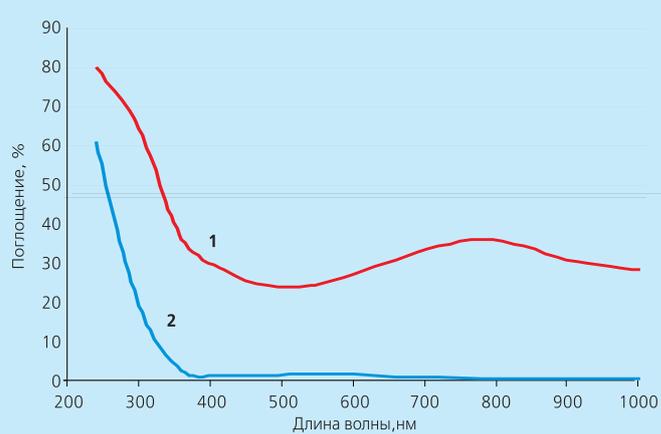


Рис. 5. Оптические спектры меди, введенной в стекломассу в количестве 0,3 масс. % CuO (спектр 1) и в листовое стекло

ся линия с $g = 2,22 \pm 0,02$ шириной $\Delta H = 40$ мТ. Ее ширина возрастает до 65 – 70 мТ при 77 К.

Металлический Co является ферромагнетиком с температурой Кюри $T_c = 1388$ 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 $D > 10^{16}$ см², линия с $g = 2,22$ обусловлена ФМР металлического Co.

На рис. 4 показан оптический спектр стекла S-1, имплантированного Co^{+} при дозе $D = 6 \cdot 10^{16}$ см², записанный при комнатной температуре. Слабое плечо видно при 340 нм. Оно может быть связано с поверхностным плазменным резонансом коллоидных частиц металлического Co.

В стеклах, имплантированных медью при дозе $< 10^{16}$, наблюдаются характерные для иона Cu^{2+} в тетрагонально вытянутом октаэдре спектры ЭПР с четырехкомпонентной сверхтонкой структурой и оптические спектры с полосой поглощения 750 нм. В образцах, имплантированных медью при дозе 10^{17} см², спектр ЭПР не наблюдается, но в оптическом спектре появляется полоса поглощения плазмонного резонанса при 560 нм, характерного для металлических наночастиц меди (рис. 5).

Представленные внизу микрофотографии получены с помощью просвечивающе-

го микроскопа для стекла S-1, облученного при дозах $5 \cdot 10^{16}$ см² и $3 \cdot 10^{17}$ см². Как следует из этих снимков, 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 $F \leq 10^{16}$ см², 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 $F > 10^{17}$ см², синглетная линия с $g \sim 1,96$ и $H_{pp} \sim 13 - 20$ мТ наблюдается при комнатной температуре. Температурная зависимость этой линии показана на микрофотографии. 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

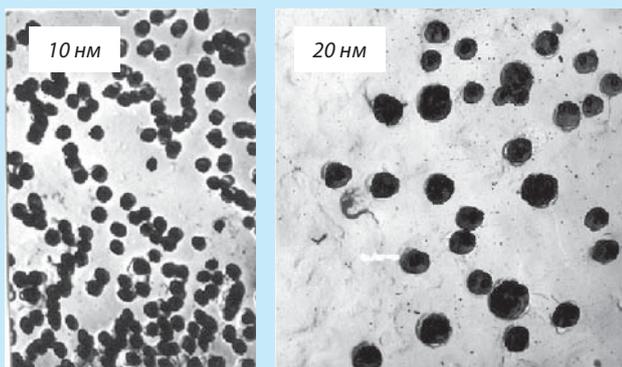
переходу металл-изолятор в VO_2 , отраженный в резком перегибе на температурной зависимости ширины линии.

Обнаружено, что при имплантации до дозы $F \leq 10^{16}$ см² 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 ($F = 6 \cdot 10^{16} - 10^{17}$ см²) 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 выпускаемых промышленностью листовых стекол, 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,



ТЕМ микрофотографии стекла S-1, имплантированного Co^{+} при дозах $D = 3 \cdot 10^{16}$ (слева) и $2 \cdot 10^{17}$ см² (справа)

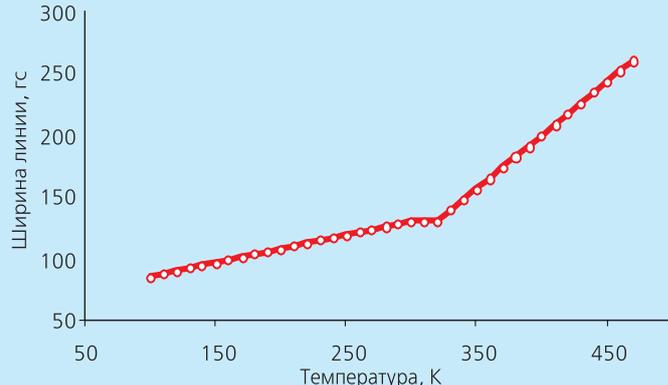


Рис. 6. Температурная зависимость ширины линии V^{4+} в стекле P-1

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 °С в восстановительной атмосфере и в водородно-аргоновой 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 превышающем 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 с целью обеспечения защиты людей от воздействия электромагнитного излучения.

Л. Д. БОГОМОЛОВА, к. ф.-м. н., НИИЯФ МГУ им. М. В. Ломоносова, Т. К. ПАВЛУШКИНА, к. т. н., ОАО «Институт стекла», Москва

Литература

1. Абдрашитова Э. И., Зуева В. Н., Ходаковская Р. Я. «Парамагнитный резонанс Ni(II) и Ni(III) в стеклообразной матрице 2MgO–2Al₂O₃–5SiO₂». Т. 202, № 1. ДАН СССР, 1972 г.
2. Radharkrtishna S., Bhaskar Rao T. Opticl and ESR study of nickel ions in magnesium sulfate heptahydrate. Crystal Lattice Defects, 1981, V. 9, №1.
3. Bortanello R., Glisenty A., Granozzi G., Battaglin G., Study of silica glass implanted with thungsten. J. Non-Crystalline Solids, 1993, V. 162, №3.
4. Morishita Y., Tanaka K. Optical absorption in Co-doped silicate glasses. J. Appl. Physics. V. 93, №2.

Новости

КОМПАНИЯ Taiwan Glass Ind. Corp., крупнейший производитель стекла в Тайване, недавно объявила о начале массового производства низко-эмиссионного стекла в первом квартале текущего года. Производства расположены в Taicang (провинция Jiangsu) и в Chengdu (провинция Sichuan). На других площадках в Taiwan's Changhua Costal Industrial Zone, Tianjiang и Guangdong (провинциях Китая) планируется начать выпуск нового стекла во втором и/или третьем квартале 2011 г. В общем итоге в 2011 г. производство энергосберегающего стекла Taiwan Glass должно вырасти почти в шесть раз — до 36 млн кв м в год. По данным промышленных источников, правительство Китая потребовало, чтобы вновь строящиеся здания имели более 50% энергосберегающего стекла. Поэтому все крупные производители стали изыскивать возможности и вкладывать значительные инвестиции в производство данного вида стекла.

БРИТАНСКАЯ исследовательская компания GBI Research прогнозирует темпы роста спроса на ПВХ на 6,9% в год. По мнению британских ученых, к 2020 г. общий спрос на поливинилхлорид составит 64,3 млн т. В период кризиса и спада строительной отрасли потребление сырья уменьшилось, но как только мировая экономика стабилизируется, ожидается активный рост спроса на ПВХ.

В исследовании «Динамика глобального рынка ПВХ до 2020 г.» сообщается, что самым массовым потребителем ПВХ к 2020 г. станет Китай.

ВВП Китая и Индии растут быстрее, чем общемировой ВВП, в этих регионах стремительно развивается строительная отрасль. Вторым по значимости потребителем ПВХ является Европа — в 2009 г. здесь зафиксировали спрос на ПВХ в размере 6,1 млн т.



Союз архитекторов России и издательство АРД-Центр объявляют творческий конкурс на дизайн главной награды

ежегодного Международного фестиваля инновационных технологий в архитектуре и строительстве «Зеленый Проект»

призовой статуэтки

АРД.ЦЕНТР
ИЗДАТЕЛЬСТВО

АИСТ

Архитектура. Инновации. Строительство. Технологии.

Победитель конкурса получит Диплом лауреата и денежное вознаграждение в размере 15 тысяч рублей!

Призовая статуэтка АИСТ будет вручаться за лучший проект, объединяющий самое экологичное архитектурное решение с самыми «зелеными» инновационными строительными материалами и технологиями

Сроки проведения конкурса:

с 10 марта по 10 сентября 2011 года.
Прием работ и регистрация участников заканчиваются 1 сентября 2011 года.

Состав жюри:

А.В. Боков (председатель), президент Союза архитекторов России
А.Н. Буйнов, вице-президент Союза архитекторов России
В.Н. Логвинов, президент Московского союза архитекторов
Л.В. Маливанова, генеральный директор издательства АРД-Центр
А.Н. Ремизов, председатель совета Союза архитекторов России по экоустойчивой архитектуре, председатель правления НП «Совет по зеленому строительству» (НП СПЗС)

Требования к работам:

- Образно-художественное решение статуэтки должно соответствовать теме экоустойчивости и инновационности и отражать название приза — «АИСТ»
- Статуэтка должна быть выполнена из прочных, экологических и долговечных материалов
- Работы принимаются в виде макетов, скульптурных моделей (в масштабе 1:1), а также графических изображений (рисунки, эскизы, 3D-графика, фото)
- Количество работ от одного участника не ограничено

Пожалуйста, помните об авторских правах! Участник должен обладать исключительными правами на представленную на конкурс работу (изображение).

Работы могут поступать на конкурс:

- по электронной почте info@ard-center.ru, с указанием в поле «Тема» — «Конкурс АИСТ» (графические изображения, пересылаемые в электронном виде, должны иметь размер от 0,5 до 3Мб);
- почтовым отправлением или бандеролью на почтовый адрес редакции: 105062, Москва, Подсосенский пер., 26;
- в издательство АРД-Центр по адресу: Москва, Подсосенский пер., 26 (метро ст. «Курская», «Чкаловская»).

Телефон редакции:
(495) 917-0318/5013/5687

Итоги конкурса будут опубликованы в изданиях АРД-Центр: журнале «Технологии строительства», газете «Строительный эксперт», каталоге «Зеленый Проект 2011»; на сайтах издательства АРД-Центр и РИА АРД, на сайтах и в газете Союза архитекторов России и многих других архитектурно-строительных СМИ.

