

СИЛИКАТНОЕ СТЕКЛО, ИМПЛАНТИРОВАННОЕ ИОНАМИ МЕДИ

В.И. Головчук¹), А.А. Харченко¹), М.Г. Лукашевич¹),
С.А. Вабищевич²), Н.В. Вабищевич²), Д.И. Бринкевич¹)

¹)Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, lukashevich@bsu.by

²)Полоцкий государственный университет,
ул. Блохина 29, 214400 Новополоцк, Беларусь, vabser@tut.by

Методами атомно-силовой микроскопии, склерометрии, индентирования, измерения спектров отражения и пропускания исследовано углеродсодержащее силикатное стекло, имплантированное ионами меди. Показано, что имплантация Cu^+ приводит к появлению на поверхности стекла конусообразных структур и увеличению шероховатости. Наблюдается также снижение измеренной методом индентирования микротвердости и изменение формы отпечатков, что обусловлено процессами радиационной деструкции за область пробега ионов.

Введение

Имплантированные ионами Cu^+ стекла представляют большой практический интерес для создания нелинейных оптических комбинированных устройств, оптических переключателей с ультракоротким временным откликом и оптических ограничителей интенсивности лазерного излучения. При имплантации ионов металла в формирующихся в диэлектрической матрице металлических наночастицах возможно коллективное возбуждение электронов проводимости (поверхностный плазмонный резонанс) и вызванное им резонансное усиление локального поля, что стимулирует различные резонансные оптические и нелинейно-оптические эффекты в широком спектральном диапазоне [1]. В настоящей работе методами склерометрии, индентирования, атомно-силовой микроскопии, измерения спектров отражения и пропускания исследованы пленки углеродсодержащего силикатного стекла, имплантированного ионами меди.

Методика эксперимента

В работе исследовалось углеродсодержащее силикатное стекло с высокой оптической прозрачностью ~ 90 % в спектральном диапазоне 300 – 1100 нм. Имплантация ионами меди Cu^+ с энергией 40 кэВ в интервале доз $2.5 \cdot 10^{16}$ – $1.0 \cdot 10^{17}$ см⁻² в режиме постоянного ионного тока (плотность ионного тока $j = 2$ – 4 мкА/см²) проводилась при комнатной температуре в остаточном вакууме не хуже 10^{-5} Па на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3. С целью исключения перегрева образцов они крепились на массивную охлаждаемую водой металлическую площадку.

Исследование прочностных свойств стекла проводилось при комнатной температуре на приборе ПМТ-3 методами индентирования и склерометрии. Нагрузка (P) на индентор варьировалась в пределах 1–100 г. Склерометрия осуществлялась царапанием ребром четырехгранной алмазной пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине $\alpha = 136^\circ$ согласно ГОСТ 9377-81. Скорость движения индентора варьировалась в диапазоне 40–120 мкм/с. Наносилось не менее 7 канавок при каждой нагрузке и скорости движения индентора, а затем измерялась их ширина. Значения склерометрической микротвердости $H_{\text{скл}}$ вычислялись в соответствии с ГОСТ 21318-75 по

средней ширине канавок. Измерения микротвердости $H^{\text{н}}$ методом микроиндентирования проводились этой же пирамидой по восстановленному отпечатку с использованием стандартной методики согласно ГОСТ 9450-76. При каждом измерении на поверхность образца наносилось не менее 50 отпечатков и проводилась обработка результатов измерений с использованием методов математической статистики. Морфология поверхности исходной и модифицированной имплантацией поверхностей стеклянной пластинки исследовалась методом атомно-силовой микроскопии при комнатной температуре в полуконтактном режиме прибором Solver P47 Pro. Использовались кантилеверы серии NSG01 с радиусом закругления 10 нм. Величина шероховатости поверхности (R_a) определялась как среднее арифметическое значение высоты микронеровностей, измеренное от средней линии профиля (по модулю) в пределах заданной длины по проведенным не менее пяти раз измерениям в разных точках образца (область сканирования 5x5 мкм).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Характерные АСМ изображения в режиме топографии и фазового контраста поверхности силикатного стекла, исходного и подвергнутого имплантации ионами Cu^+ , приведены на рис. 1. Поверхность необлученного стекла гладкая (рис. 1а). Наблюдаются отдельные пики диаметром в основании 0.3 – 2.0 мкм и высотой до 200 – 300 нм, плотность которых составляет от 2 до 5 штук на площади 20x20 мкм. Значения среднее арифметической шероховатости составляли $R_a = 14.5$ нм при дисперсии $\Delta R_a = 6.2$ нм.

Имплантация Cu^+ приводит к появлению на поверхности стекла конусообразных структур (рис. 1б) и увеличению шероховатости поверхности до $R_a = 20$ – 30 нм при дозе $2.5 \cdot 10^{16}$ см⁻². В отличие от исходного образца эти структуры равномерно распределены по поверхности стекла и полностью заполняют все поле измерения. Среди них преобладают достаточно крупные структуры с диаметром в основании ~ 100–150 нм и высотой до 50 нм. Увеличение дозы имплантации приводит к росту диаметра основания конусообразных структур (до 500–700 нм для отдельных структур),

и, соответственно, к снижению их количества. Наблюдался также существенный рост среднеарифметической шероховатости поверхности до $R_a = 70-90$ нм при дозах имплантации свыше $5 \cdot 10^{16}$ см⁻². Отметим, что изменения морфологии поверхности стекла наблюдались не только на имплантированной, но и на обратной стороне пластин, где возникали отдельные пики высотой до 80-100 нм и диаметром в основании от 0.1 до 2 мкм, схожие с пиками на поверхности исходного образца. Однако их плотность в десятки раз выше по сравнению с исходным – 2-5 штук на площади 20x20 мкм в исходном и 50-80 штук на той же площади имплантированного медью образца.

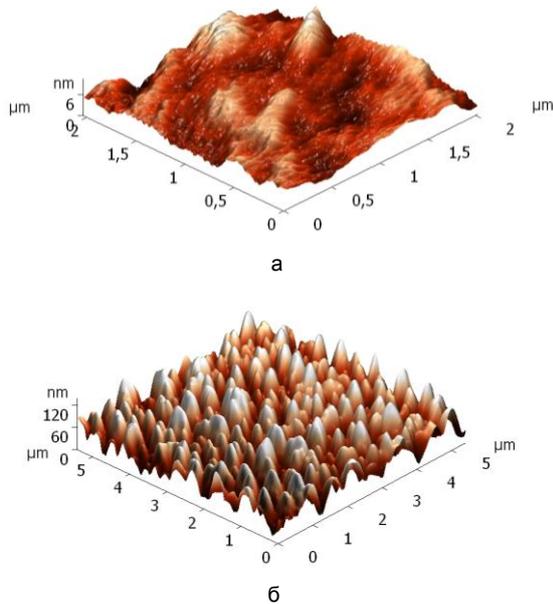


Рис. 1. Характерные АСМ изображения исходного (а) и имплантированного дозой $1 \cdot 10^{17}$ см⁻² (б) стекла

Конусообразные структуры на поверхности при различных видах имплантации наблюдались ранее [2, 3] в различных стеклообразных полимерах (полиэтилентерефталат, полиимид, полиэфирэфиркетон и др.) и были обусловлены выходом к поверхности имплантированного слоя при дозах имплантации свыше $3 \cdot 10^{16}$ см⁻² [3]. Отметим также, что выход к поверхности металлических наночастиц наблюдался ранее в работе [4] в случае имплантации кварцевого стекла ионами меди и серебра с энергией 30-40 эВ при дозе $5 \cdot 10^{16}$ мкА/см². Этот эффект в углеродсодержащих стеклах связан как с испарением атомов матрицы в процессе имплантации, так и с интенсивным выходом газообразных продуктов в виде молекул O₂, СО и СО₂, образующихся при внедрении ионов меди вследствие разрыва химических связей в стекле. Об этом свидетельствует снижение концентрации кислорода и углерода в стекле после имплантации. Причем, вероятнее всего, газовыделение идет преимущественно в виде молекул СО, поскольку концентрации углерода и кислорода при имплантации снижаются примерно одинаково. По мнению авторов [2-3], наблюдаемые при имплантации изменения мор-

фологии обратной (неимплантированной) поверхности стеклообразной пленки обусловлены релаксацией упругих напряжений, образовавшихся в процессе изготовления в приповерхностном слое. Эти выводы, по нашему мнению, применимы и для объяснения экспериментальных результатов, полученных в настоящей работе.

При $\Phi = 5 \cdot 10^{16}$ см⁻², когда имел место выход к поверхности стекла наночастиц меди, наблюдалось резкое увеличение среднеарифметической шероховатости. Выход на поверхность наночастиц меди позволил оценить и форму указанных наночастиц по изображениям АСМ. При дозе $5 \cdot 10^{16}$ см⁻² форма этих частиц эллипсообразная. С увеличением дозы до $7.5 \cdot 10^{16}$ см⁻² частицы приобретают форму, близкую к сферической с четкими границами, которые размываются при $\Phi = 10 \cdot 10^{16}$ см⁻².

Зависимости микротвердости H^i , измеренной методом индентирования, от нагрузки P для исходного и имплантированных Cu^+ представлены на рис. 2. В исходном образце отпечатки бочковидные, что указывает на наличие в приповерхностной области напряжений растяжения. Вокруг отпечатков изредка наблюдаются небольшие трещины, отслоения, микропузыри. При увеличении нагрузки микротвердость слабо растет (рис. 2, кривая 1), что свидетельствует об модификации (упрочнении) структуры под воздействием давления, оказываемого индентором.

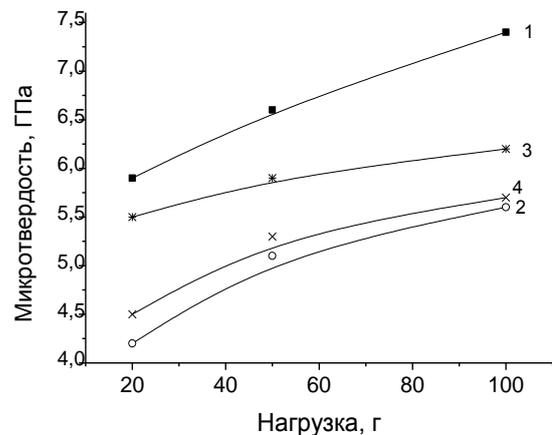


Рис. 2. Зависимости микротвердости H^i от нагрузки P для исходного (1) и имплантированных ионами Cu^+ (2-5) образцов силикатного стекла. Доза Φ , 10^{16} см⁻²: 2 – 5.0; 3 – 7.5; 4 – 10

Ионная имплантация приводит к снижению микротвердости H^i во всем диапазоне нагрузок (рис. 2, кривые 2-4) и изменению формы отпечатков – они становятся вогнутыми, что свидетельствует об изменении знака сил, действующих на отпечаток. Они становятся сжимающими. Наблюдалась немонотонная зависимость микротвердости H^i от дозы имплантации: микротвердость образца, имплантированного $\Phi = 7.5 \cdot 10^{16}$ см⁻² (рис. 3, кривая 3) была несколько выше, чем при дозах $5.0 \cdot 10^{16}$ см⁻² и $10 \cdot 10^{16}$ см⁻² (кривые 2 и 4). Отметим, что эти данные коррелируют с измерениями шероховатости.

Такую же немонотонную зависимость от Φ показывают и измерения склерометрической микротвердости $H_{\square}^{\text{скл}}$, приведенные в табл. 1. Отметим, что $H_{\square}^{\text{скл}}$ была выше, чем $H^{\text{н}}$, измеренной методом индентирования, поскольку измерялась при меньших нагрузках и, соответственно, при меньшей глубине проникновения индентора. Так, глубина проникновения индентора в методе индентирования при нагрузке 100 г составляла 2.3 – 2.5 мкм; при 20 г — 1.1-1.2 мкм, а при измерении $H_{\square}^{\text{скл}}$ она не превышала 0.35 мкм, что близко к глубине нарушенного имплантацией приповерхностного слоя. Т.е. на величину $H_{\square}^{\text{скл}}$ основное влияние оказывает имплантированный слой, в то время как при индентировании существенно влияние «запробужной» области. Полученные результаты указывают на протекание радиационно-химических процессов не только в области имплантации, но и за область пробега ионов, причем характер этих процессов существенно различается. В области имплантации микротвердость возрастает, а за пробегом ионов она снижается. Эффект упрочнения приповерхностной области при имплантации связан с формированием наночастиц меди, а разупрочнение «запробужной» области обусловлено процессами радиационной деструкции за область пробега ионов [5].

Таблица 1. Склерометрическая микротвердость $H_{\square}^{\text{скл}}$, измеренная при нагрузке 2 г

Образец	Исходный	Имплантированные дозы Φ , 10^{16} см^{-2}			
		2.5	5.0	7.5	10
$H_{\square}^{\text{скл}}$, ГПа	5.5	10	12	20	8.2

Изменение свойств стекла на глубинах, значительно превышающих проецируемый пробег ионов, невозможно объяснить эмиссией вторичных электронов, образующихся при электронном торможении имплантируемых ионов, поскольку они не способны модифицировать стекло на глубине, существенно превышающей 0.1 мкм. В стеклах эмиссия вторичных электронов очень мала и ограничена областью в ~ 10 нм [6]. Уменьшение микротвердости $H^{\text{н}}$ в процессе высокоэнергетического воздействия обусловлено хи-

мической модификацией структуры стекла, в частности деструкцией химических связей, вследствие передачи энергии из области пробега ионов. Прямое воздействие ионов на стекло, а также нейтрализация разноименно заряженных ионов и рекомбинация свободных радикалов в треке иона приводит к образованию молекул в возбужденном состоянии. Перенос возбуждения может происходить на значительные расстояния вглубь стекла. По данным [6] энергия возбуждения может передаваться на расстояние до 5-10 мкм. Поэтому деструкция в объеме стекла, обеспечивающая снижение микротвердости, может происходить в реакциях с участием возбужденных частиц. Не следует также исключать возможность воздействия на физико-механические свойства стекла наведенного в приповерхностной области заряда, созданного облучением заряженными частицами [7].

Заключение

Таким образом, в процессе имплантации ионов Cu^+ происходит модификация морфологии поверхности, выражающаяся в формировании конусообразных структур и увеличении шероховатости поверхности. Процессы радиационного разупрочнения при ионной имплантации протекают далеко за областью проецированного пробега ионов меди и обусловлены процессами радиационной деструкции.

Список литературы

1. Stepanov A.L. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2011. № 27. P. 115-145.
2. Бринкевич Д.И. и др. // Микроэлектроника. 2015. Т. 44, № 6. С. 448-452.
3. Харченко А.А. и др. // Поверхность. 2015. № 1. С. 94-99.
4. Stepanov A.L., Popok V.N. // Surf. Sci. 2003. V. 566–568. Part 2. P. 1250–1254.
5. Бринкевич Д.И. и др. / Микроэлектроника. 2014. Т. 43. № 3. С. 193-199.
6. Экспериментальные методы химии высоких энергий / Под общ. ред. М.Я. Мельникова. М.: МГУ, 2009. 824 с.
7. Рау Э.И. и др. // Микроэлектроника. 2013. Т. 42. № 2. С. 116-126.

SILICATE GLASS IMPLANTED BY COPPER IONS

V.I. Golovchuk¹), A.A. Kharchenko¹), M.G. Lukashevich¹),
S.A. Vabishchevich²), N.V. Vabishchevich²), D.I. Brinkevich¹)

¹)Belarusian State University, 4 Nezavisimosty ave., 220030 Minsk, Belarus, lukashevich@bsu.by

²)Polotski State University, 29 Blohina str., 211440 Novopolotsk, Belarus, vabser@tut.by

Carbon-containing silicate glass implanted with copper ions was studied by methods of atomic force microscopy, sclerometry, indentation, measurement of reflection and transmission spectra. It is shown that the implantation of Cu^+ leads to the appearance of cone-shaped structures on the glass surface and an increase in the roughness. A decrease in the microhardness measured by the indentation method and a change in the shape of the prints are also observed, which is due to the processes of the radiation destruction beyond the ion range.