

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИОННО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЛОЕВ В КВАРЦЕВЫХ СТЕКЛАХ ПОСЛЕ ИМПЛАНТАЦИИ Cr^+ , Ag^+ , In^+ , Ar^+ , И Xe^+

А.А. Дешковская

Белорусский государственный экономический университет
пр. Партизанский 26, 220070 Минск, Беларусь, aldesch@mail.ru

Данная работа является продолжением серии исследований, проводимых автором по ионно-лучевому синтезу стекол (синтезу стекла в стекле). Изучена возможность создания двухкомпонентных стекол типа $m\text{R}_x\text{O}_y\text{-nSiO}_2$ внутри исходных кварцевых стекол (R- химический элемент внедренной примеси). Имплантируемые ионы: Cr^+ , Ag^+ , In^+ , Ar^+ , Xe^+ . Энергия ионов 30-300 КэВ, флюэнс $10^{15} - 10^{18}\text{см}^{-2}$, плотность тока $< 1\text{мкА/см}^2$. Для анализа модифицированных слоев стекол использовались спектроскопические методы (ИККО) и (МНПВО). Рельеф поверхности образцов изучался с помощью атомного силового микроскопа (AFM). За меру химического взаимодействия внедренных примесей с атомами стекла принята величина частотного сдвига максимума основной полосы при 1122 см^{-1} в ИККО.

Ключевые слова: ионная имплантация; ионно-лучевой синтез; ионно-синтезированные слои.

SPECTRAL PECULIARITIES OF ION-MODIFIED LAYERS IN QUARTZ GLASSES AFTER Cr^+ , Ag^+ , In^+ , Ar^+ , AND Xe^+ IMPLANTATION

Alla Deshkovskaya

Belarusian State Economic University
26 Partizansky Ave., 220070 Minsk, Belarus, aldesch@mail.ru

This work is a continuation of a series of studies conducted by the author on the ion-beam synthesis of glasses (the synthesis of glass in glass).

As a result of implantation of ions Cr^+ , Ag^+ , In^+ , Ar^+ and Xe^+ into initial quartz glasses at different depth from the surface in them there have been formed the layers of two-component glasses of the type $m\text{R}_x\text{O}_y\text{-nSiO}_2$, where R is chemical element of implanted impurities. Energy of the bombarding was 30–300 KeV with fluence of $10^{15} - 10^{18}\text{cm}^{-2}$, current density $< 1\text{ }\mu\text{A/cm}^2$.

To receive information of the presence of ion-beam synthesis was used spectroscopic methods IRRS and FTIR. In spectral area 400–1900 cm^{-1} silicate glasses have two characteristic bands: with maxima at 1121 cm^{-1} and 475 cm^{-1} . The first band from them characterized valence bond oscillation Si-O-Si, and second band – deformational oscillations of bond Si-O. Their position and intensity are very sensitive to any change of environment of atomic grouping Si-O-Si. Therefore, these bands of reflection have the greatest interest for studying ion synthesis. The shift observed simultaneously with decrease of intensity of the maximum of basic band at 1121 cm^{-1} into long-wave area after implantation is the indication of chemical interaction of introduced impurities with environment i.e. it indicates the presence of ion synthesis in quartz glass. The efficiency of ion-beam synthesis increase with increase of ions fluence and energy. By studying of glasses surface relief by means of AFM was found spherical area. Their quantity and size increase with increase of fluence.

Keywords: ionic implanting; ion-beam synthesis; ion-synthesized layers.

Введение

Сложные физико-химические процессы, возникающие в стеклах, подверженных ионной бомбардировке (ИБ), приводят не только к изменению элементного состава приповерхностного слоя, но и к изменению его структуры и свойств. В зависимости от режима ИБ ее результатом может быть осаждение атомов на поверхности стекла, распыление атомов стекла, а также проникновение ионов вглубь приповерхностного слоя. В последнем случае внедренные ионы могут взаимодействовать с окружающими атомами стекла, встраиваясь в его структурную сетку, образуя новые связи, что приводит к ионно-лучевому синтезу. Идея о возможности осуществления ионно-лучевого синтеза в стеклах с участием любых элементов Периодической системы впервые была высказана автором в 1979 г. [1] и реализована в последующих исследованиях. При этом в стеклах был обнаружен ряд эффектов, сопутствующих ионной бомбардировке, а именно:

1) ионно-стимулированная ликвация, аналогич-

ная происходящей в стеклах, полученных традиционным термическим синтезом (варкой) [2];

2) ионно-стимулированный эффект дальнего действия – аномально глубокое проникновение радиационных нарушений в стеклах, подверженных ИБ, результатом которых является экспериментально наблюдаемые изменения свойств образца (по отношению к облучаемой) стороны образца [3-5]. Причина наблюдаемого эффекта состоит в том, что в процессе набора дозы в стекле возникают знакопеременные напряжения, распространяющиеся вглубь образца в направлении ионного пучка в виде ударных волн, которые, достигнув обратной стороны образца и многократно отражаясь от нее, приводят к накоплению структурных нарушений в стекле, вызывая локальные уплотнения [5];

3) ионно-стимулированный синтез стекла в стекле, т.е. послойный синтез в исходном стекле слоев других стекол с любым качественным и количественным сочетанием компонентов, в том числе и с участием инертных элементов, что в условиях традиционного синтеза, как известно, невозможно [6].

По сравнению с режимом атомного распыления и осаждения (конденсации) ИБ стекол в режиме имплантации представляет большой интерес, поскольку сильнее других влияет на оптические и механические свойства стекол.

В связи с этим, и с научной, и практической стороны представляет интерес исследование новых возможностей использования широкого ряда химических элементов Периодической системы в качестве имплантируемых в стекла для их целенаправленной модификации.

Основная часть

Данная работа является продолжением серии исследований, проводимых автором по ионно-лучевому синтезу стекол (синтезу стекла в стекле). Целью данного исследования является получение и изучение ионно-синтезированных слоев двухкомпонентных стекол типа $mR_xO_y-nSiO_2$ (R - химический элемент внедренной примеси) внутри исходного кварцевого стекла (SiO_2).

Исследования проводились на опытных образцах кварцевых стекол, изготовленных в виде плоскопараллельных полированных пластин $10 \times 10 \times 5$ мм³ или дисков диаметром 10 мм толщиной 1 мм. В качестве бомбардирующих частиц использовались однозарядные ионы Cr^+ , Ag^+ , In^+ , Ar^+ и He^+ . Энергия ионов 30-300 КэВ, флюэс 10^{15} - 10^{18} см⁻², плотность тока менее 1 мкА/см². Ионной бомбардировке в режиме имплантации подвергалась одна из сторон образцов. Концентрационные профили внедренных примесей и выделенной в упругих соударениях энергии определялись заранее с целью выбора оптимальных параметров ИБ.

Для анализа модифицированных слоев стекол использовались спектроскопические методы и атомный силовой микроскоп (AFM). Анализировались ИК спектры внешнего отражения (ИКСО) и многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Выбор этих методов обусловлен тем, что силикатные стекла в интервале 400-1900 см⁻¹ имеют две характерные полосы: более интенсивную с максимумом вблизи 1120 см⁻¹ (валентные колебания связи Si-O-Si) и менее интенсивную вблизи 480 см⁻¹ (деформационные колебания связи Si-O). В спектрах МНПВО этим полосам внешнего отражения соответствуют полосы вблизи 1140 и 485 см⁻¹. Положение и интенсивность этих полос в спектрах отражения и МНПВО очень чувствительны к изменению ближайшего окружения атомной группировки Si-o-Si [7]. Поскольку в процессе ИБ это окружение меняется, то, соответственно, меняется и положение указанных полос. Метод МНПВО использовался для получения информации о свойствах имплантированных слоев, находящихся на разной глубине от поверхности. Метод МНПВО особенно полезен, когда необходимо без разрушения образца получить информацию о свойствах тонких имплантированных слоев, находящихся на различной глубине от поверхности. Обычные спектры поглощения такую информацию дать не могут.

Для регистрации ИКСО использовался спектрофотометр «Perkin-Elmer-180» с приставкой для отражения излучения. Угол падения ИК излучения

на образец – 20°. Спектры МНПВО записаны на спектрофотометре «UR-20» с использованием призмы из KRS-5 с углом 60°.

Глубина проникновения ИК излучения для анализируемой полосы при 1140 см⁻¹ спектра МНПВО составляла 1,03 мкм, а для краев спектра при 400 и 1900 см⁻¹, соответственно, 3 и 0,6 мкм. Погрешность определения максимума полосы при 1121 и 1140 см⁻¹ менее 0,5 см⁻¹.

Ранее было показано [8-9], что если ионное внедрение сопровождается ионным синтезом, то в отличие от атомного распыления, максимумы анализируемых полос в ИКСО (минимумы в спектрах МНПВО) смещаются в низкочастотную область. Величина частотного сдвига основной полосы была принята за меру химического взаимодействия внедренных примесей с окружением. Изучая положение основных полос в ИКСО и МНПВО при различных условиях ИБ (энергия, флюэс, вид ионов), можно получить информацию о наличии и эффективности ионного синтеза.

На рис. 1. в качестве примера приведены ИК спектры отражения и МНПВО кварцевого стекла до и после имплантации ионов Cr^+ .

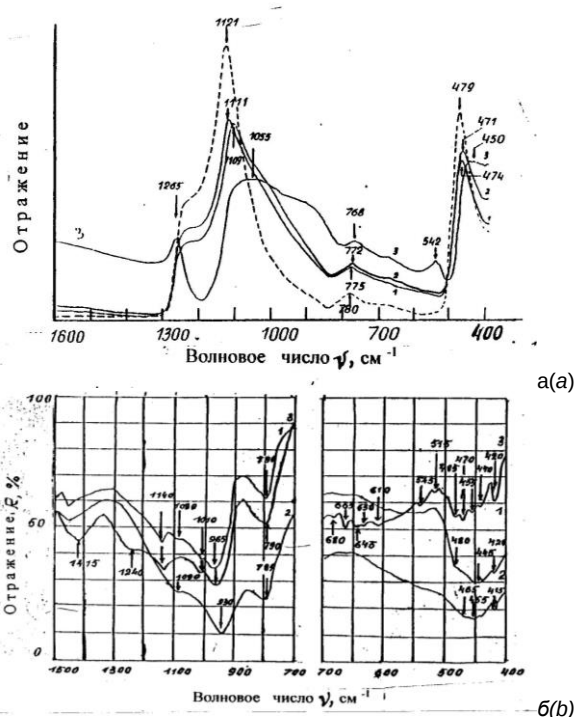


Рис. 1. ИК спектры отражения (а) и МНПВО (б) кварцевых стекол до и после имплантации ионов Cr^+ : а) исходный образец (1 - импл.: $E=200$ КэВ, $\Phi=2 \times 10^{17}$ см⁻²; 2 - импл.: $E=200$ КэВ, $\Phi=3 \times 10^{17}$ см⁻²; 3 - импл.: $E=200$ КэВ, $\Phi=5 \times 10^{17}$ см⁻²; б) 1-обратная сторона образца после импл.; 2 - импл.: $E=200$ КэВ, $\Phi=5 \times 10^{17}$ см⁻²; 3 - исходный образец (до импл.)

Fig. 1. IR reflection spectra (a) and spectra FTIR (b) in Cr^+ - implanted quartz glasses before and after implantation: a) initial probe (1 - impl.: $E=200$ KeV, $F=2 \times 10^{17}$ cm⁻²; 2 - impl.: $E=200$ KeV, $F=3 \times 10^{17}$ cm⁻²; 3 - impl.: $E=200$ KeV, $F=5 \times 10^{17}$ cm⁻²; b) 1 - reverse side (after impl.); 2 - impl.: $E=200$ KeV, $F=5 \times 10^{17}$ cm⁻²; 3 - initial (before impl.)

Максимумы основных полос смещаются в сторону низких волновых чисел. Это смещение усили-

вается с ростом флюэнса и энергии бомбардирующих частиц, что указывает на усиление эффективности протекания ионного синтеза в стекле. Из рис.1 также видно, что интенсивность максимумов основных полос снижается с ростом флюэнса, что обусловлено разрывами связей в группировке Si-O-Si в процессе ИБ. При высоком флюэнсе ($5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$) в ИКСО появляется новая полоса вблизи 900 см^{-1} , указывающая на интенсивное фазообразование с участием внедренных атомов хрома.

Значительные смещения основных полос наблюдались и в спектре МНПВО (рис. 1, б), что свидетельствует о наличии фазообразования в более глубоких слоях стекла.

Аналогичный характер спектральных изменений обнаружен в кварцевых стеклах после имплантации ионов Ag^+ , In^+ , Ar^+ , и Xe^+ . Это указывает на то, что и в этих случаях также протекает ионный синтез с участием внедренных частиц, в том числе ионов инертных элементов (Ar^+ и Xe^+). В табл.1 приведены некоторые величины частотных сдвигов для максимума главной полосы при 1121 см^{-1} в ИКСО исследованных стекол после имплантации.

Табл.1. Влияние параметров ИБ на величину частотного сдвига ($\Delta\nu_{1122}$) полосы ИКСО в кварцевом стекле после имплантации различных ионов.

Импл. ион	Энергия, кэВ	Флюэнс, см^{-2}	Частотный сдвиг, $\Delta\nu_{1122\text{см}^{-2}}$
Cr^+	200	2×10^{17}	10
	200	3×10^{17}	12
	200	5×10^{17}	66
Ag^+	200	6×10^{17}	12
	200	10^{18}	15
In^+	30	6.2×10^{16}	2
	200	6×10^{17}	7
Ar^+	120	6×10^{15}	1
	120	6×10^{16}	5
	120	6×10^{17}	5
	200	6×10^{15}	8
	300	6×10^{15}	16
Xe^+	30	1.5×10^{17}	2

При изучении рельефа имплантированных поверхностей образцов с помощью AFM (рис. 2) во всех случаях наблюдались сферические микрообласти, размер и количество которых возрастали с ростом флюэнса.

Эти области свидетельствуют о протекании структурных изменений (фазообразований) в приповерхностном слое стекла под действием ИБ, и подтверждают выводы, сделанные на основе спектроскопических исследований.

Заключение

В работе были успешно использованы метод ИКСО одновременно с методом МНПВО для получения информации о наличии ионного синтеза в стеклах и о его эффективности.

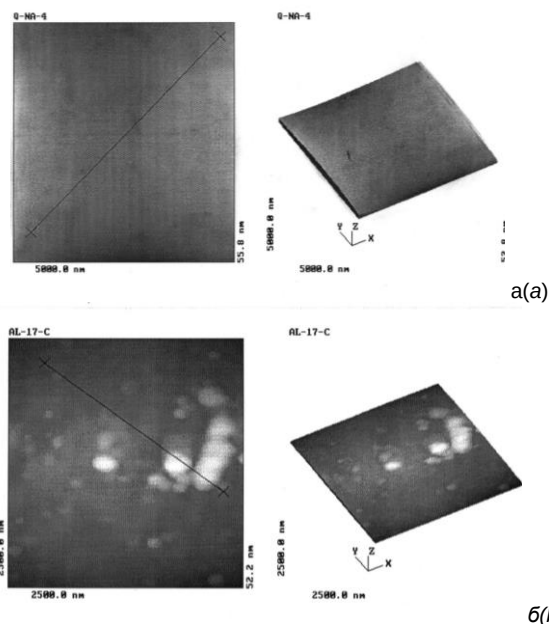


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение поверхности кварцевого стекла AFM: а - исходный образец; б - после имплантации ионов Xe^+ ($E = 30 \text{ кэВ}$, $\Phi = 1.5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$)

Fig. 2. Electron-microscopy photograph (AFM) on quartz glass surface: a) initial sample and; b) after Xe^+ - implantation ($E = 30 \text{ keV}$, $F = 1.5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$)

Проведенные исследования показали, что ИБ в режиме имплантации приводит к ионно-лучевому синтезу, в результате которого внутри исходного кварцевого стекла образуются слои двухкомпонентных стекол типа $\text{mR}_x\text{O}_y\text{-nSiO}_2$, где R - химический элемент, в том числе и инертный.

Установлено, что имплантация вызывает эффект просветления, т.е. снижения интенсивности отражения ИК-излучения от легированной стороны по сравнению с исходной. Замечено, что эффект просветления усиливается с ростом флюэнса и энергии имплантированных ионов.

Автор выражает благодарность В.П. Комару, Э. Рихтеру и И.В. Скорнякову за помощь при проведении экспериментов.

Библиографические ссылки

1. Deschkowskaja A. Über die möglichkeiten und Perspektiven der Synthese des glases in den glas unten der wirkung der Ionenbombardierung. *Journ. of Non-Cryst. Solids* 1980; 38-39: 63-67.
2. Deschkovskaya A., Richter E., Komar V. Ion-beam stimulate phase formation in fused silica. *Surf. And Coating-Techn.* 2002; 158-159: 508-512.
3. Дешковская А.А. Исследование эффекта дальнего действия в имплантированных стеклах методом экзoeлектронной спектроскопии. Тез. II Всесоюзн. симпоз. «Экзoeлектронная эмиссия и ее применение», (май 1980 года), г. Москва. Москва: Издательский центр МГУ; 1982. С. 32.
4. Deschkovskaya A., Richter E. The profiles of microhardnes ion-beam modiflicated silicate glasses. In book: Anis-chik V.M., editor. Proceed. of 9 Intern. Conf., Minsk, Belarus, (September 20-22, 2011), Minsk. Minsk: BSU; 2011.P. 213-215.
5. Deschkovskaya A. Investigation of long-range effect in glasses after ion implantation. In book: Anis-chik V.M., ed-

- itor. Proceed. of 12 Intern. Conf. Interaction of radiation with solids, Minsk, Belarus, (September 19-22, 2017), Minsk. Minsk: BSU; 2017. P. 93-96.
6. Deschkovskaya A. Ion beam synthesis of glasses. Phys. Chem. glasses, *Eur. J. Glass. Sci. Techn. B.* August, 2008 (49), 188-191.
 7. Сидоров Т.А. Колебательные спектры трехкомпонентных силикатных стекол и роль химических элементов в структуре стекла. *Журнал прикладной спектроскопии* 1967; 3(7): 376-381.
 8. Дешковская А.А., Комар В.П., Скорняков И.В. Спектроскопическое исследование приповерхностных слоев стекла, модифицированных ионной имплантацией. *Физика и химия стекла* 1984; (10): 586-591.
 9. Deschkovskaya A., Komar V., Skornyakov I. Spectroscopic study of fused silica after ion beam modification. In book: Anischik V.M., editor. Proceed. of 11 Intern. Conf. Interaction of radiation with solids, Minsk, Belarus, (September 23-25, 2015), Minsk. Minsk: BSU; 2015. P. 200-203.
 10. Deschkovskaya A., Richter E. The profiles of microhardness ion-beam modified silicate glasses. In book: Anischik V.M., editor. Proceed. of 9 Intern. Conf., Minsk, Belarus, (September 20-22, 2011), Minsk. Minsk: BSU; 2011. P. 213-215.
 11. Deschkovskaya A. Investigation of long-range effect in glasses after ion implantation. In book: V.M. Anischik, editor. Proceed. of 12 Intern. Conf. Interaction of radiation with solids, Minsk, Belarus, (September 19-22, 2017), Minsk. Minsk: BSU; 2017. P. 93-96.
 12. Deschkovskaya A. Ion beam synthesis of glasses. Phys. Chem. glasses, *Eur. J. Glass. Sci. Techn. B.* August, 2008 (49), 188-191.
 13. Sidorov T.A. Kolebatel'nye spektry trekhkomponentnykh silikatnykh stekol i rol' khimicheskikh elementov v strukture stekla. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii* 1967; 3 (7): 376-381. (In Russian).
 14. Deschkovskaya A.A., Komar V.P., Skornyakov I.V. Spektroskopicheskoe issledovanie priповерхностnykh sloev stekla, modifitsirovannykh ionnoy implantatsiey. *Fizika i khimiya stekla* 1984; (10): 586-591. (In Russian).
 15. Deschkovskaya A., Komar V., Skornyakov I. Spectroscopic study of fused silica after ion beam modification. In book: Anischik V.M., editor. Proceed. of 11 Intern. Conf. Interaction of radiation with solids, Minsk, Belarus, (September 23-25, 2015), Minsk. Minsk: BSU; 2015. P. 200-203.

References

1. Deschkowskaja A. Über die möglichkeiten und Perspektiven der Synthese des glases in den glas unten der wirkung der Ionenbombardierung. *Journ. of Non-Cryst. Solids* 1980; 38-39: 63-67.
2. Deschkovskaya A., Richter E., Komar V. Ion-beam stimulate phase formation in fused silica. *Surf. And Coating-Techn.* 2002; 158-159: 508-512.
3. Deschkovskaja A.A. Issledovanie jeffekta dal'nodejstvija v implantirovannyh steklah metodom jekzojelektronnoj spektroskopii. *Materialy II Vsesojuzn. simpoz. «Jekzojel-*