

ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ Ag^+ НА ХАРАКТЕР МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВРЕЖДЕНИЯ АМОРФНОГО SiO_2

© 2020 г. И. П. Щербаков¹, А. Е. Чмель¹, *

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
ул. Политехническая 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

*e-mail: chmel@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 22.10.2019 г.

После доработки 02.03.2020 г.

Принята к публикации 05.06.2020 г.

Поверхность образцов аморфного SiO_2 , получивших различные дозы имплантации ионов Ag^+ с энергией 40 кэВ, подвергали точечному ударному воздействию. Кинетику накопления микротрещин наблюдали с помощью метода акустической эмиссии. Квадрат амплитуды импульса акустической эмиссии пропорционален энергии, выделенной при образовании микротрещины. Показано, что распределения энергии при повреждении образцов, получивших дозу до $1 \times 10^{15} \text{ Ag}^+/\text{cm}^2$ включительно, были случайными и идентичными распределению в нетронутой имплантацией поверхности. При дозе 5×10^{15} и $1 \times 10^{16} \text{ Ag}^+/\text{cm}^2$ распределения энергии следовали степенному закону, характерному для коррелированных событий. В имплантированном материале локальное разрушение поверхности имело признаки пластического течения.

Ключевые слова: плавленый SiO_2 , имплантация Ag^+ , ударное нагружение, микротрещины, акустическая эмиссия

DOI: 10.31857/S013266512005008X

ВВЕДЕНИЕ

Технология ионной имплантации отличается широкими возможностями прецизионного контроля изменений строения и химического состава матрицы, а также глубины модифицированного слоя посредством выбора вида и энергии импланта [1]. Имплантацию ионов в аморфный диоксид кремния (a-SiO_2) используют в микроэлектронике (преимущественно ионов Si) [2], производстве световедущих компонентов световодов (ионы Ge^+ , P^+ , B^+) [3] и в технологиях защиты стекла от коррозии [4]. Перечисленные элементы взаимодействуют с кислородом матрицы, поэтому точечные дефекты, возникающие при имплантации, являются не только результатом смещения атомов кремний-кислородного каркаса из равновесных положений, но также отражают специфику химического взаимодействия в материале. При этом происходит необратимое изменение физико-механических свойств их поверхности вследствие множественных разрывов межатомных связей потоком частиц [5]. Вновь возникающие структурные дефекты играют важную роль в формировании свойств материала. При химическом взаимодействии имплантированных ионов с материалом возникает поверхностный слой с измененным химическим составом [6, 7].

Структурные дефекты в нарушенном слое видны на ИК спектре (группы с немостиковым кислородом NBOHC – Non-bridging oxygen hole center, $[\equiv\text{Si}-\text{O}^-]$) [4] и в спек-

трах КР (3-х и 4-х членные кольца тетраэдров SiO_4) [8]. Стабильные дефекты, несмотря на их точечное пространственное распределение, могут вызывать ослабление прочностных свойств поверхностного слоя. Ранее было показано [9], что облучение волокон из синтетического SiO_2 медленными нейтронами вызывает уменьшение их долговечности под механической нагрузкой.

В настоящей работе влияние потока частиц на механические свойства $\alpha\text{-SiO}_2$ исследовано на образцах, подвергнутых ионной имплантации. В отличие от внедрения ионов германия, бора и фосфора, применяемого в световодных технологиях, образцы подвергали имплантации химически инертными ионами Ag^+ . Из-за отсутствия химического взаимодействия ионов с кислородом и кремнием эффект взаимодействия с матрицей имел чисто механический характер.

Поскольку имплантация затрагивает лишь наружный слой материала, механическое испытание образцов проводили заостренным ударником, оставляющим на поверхности повреждение субмиллиметрового масштаба. Локализованное разрушение материала вызывало генерацию микротрещин в частотном диапазоне сотен кГц, которая регистрировалась методом акустической эмиссии (АЭ). Статистическая обработка сигналов АЭ позволила получить распределение трещин по энергии их образования. Сравнение полученных распределений показало зависимость характера накопления дефектов (случайного или коррелированного) от дозы имплантированных ионов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Диоксид кремния был получен наплавом в пламени кислородно-водородной горелки (содержание гидроксильных групп ~ 35 ppm). Образцы готовили в форме пластин толщиной 10 мм с полированными поверхностями. Имплантацию ионов Ag^+ с энергией 40 кэВ проводили при комнатной температуре на линейном ускорителе ИЛУ 4. Плотность тока составляла 5 мкА/см². Дозу имплантации (D) варьировали от 1×10^{14} до 1×10^{16} $\text{Ag}^+/\text{см}^2$. С целью контроля образования дефектов НВОНС на Фурье-спектрометре InfraSpec ФСМ 1201 были записаны ИК спектры отражения. Глубина проникновения ионов в поверхностный слой при таком режиме составляла несколько сот ангстрем [10].

Образцы помещали на массивную металлическую подставку с нанесенным слоем консистентной смазки. Повреждение производили ударом груза, падающего с высоты 10 см на заостренный боек из закаленной стали, поставленный на поверхность образца.

Детектором АЭ служила пластина из высокочувствительной пьезокерамики $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$. Сигналы АЭ поступали на вход аналогово-цифрового преобразователя АСК-3106 и в цифровой форме сохранялись в компьютере. Система регистрации запускалась в момент касания грузом бойка. Сигналы подвергали низкочастотной цифровой дискриминации на уровне 100 кГц, чтобы отделить вклад паразитных колебаний элементов экспериментальной установки. Продолжительность сбора сигналов составляла 0.5 мс. Временное разрешение 10 нс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ИК спектры отражения нетронутого образца и образца, имплантированного Ag^+ с различными дозами показаны на рис. 1. В спектре доминирует полоса валентных асимметричных колебаний мостиковых $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ связей 1122 см^{-1} ; на длинноволновом крыле которой проявляется полоса 1040 см^{-1} , принадлежащая колебаниям атомов в немостиковых группах НВОНС [10, 11]. Сдвиг максимума полосы в сторону высоких частот после имплантации свидетельствует о возникновении сжимающих напряжений в материале [12], которые ранее также наблюдались при имплантации ионов аргон-

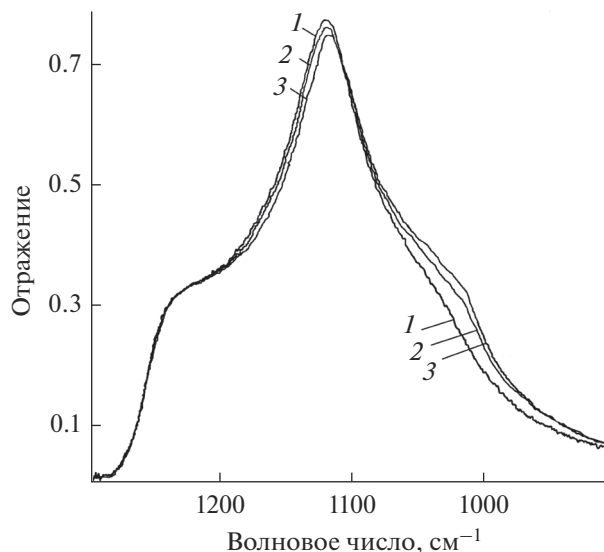


Рис. 1. ИК спектры отражения a-SiO_2 до (1) и после имплантации (2) ионов Ar^+ с дозами 5×10^{14} (2) и 1×10^{16} (3) Ar^+/cm^2 .

на в кремний [13]. Рост интенсивности полосы 1040 см^{-1} после имплантации показывает накопление стабильных дефектов кремнекислородного каркаса. Рост числа дефектов проходил с насыщением при приближении к максимальной дозе имплантации.

На рис. 2 показаны временные развертки АЭ, возбужденной точечным ударом в образцах, подвергнутых имплантации. Квадрат амплитуды (A^2) в импульсах пропорционален энергии (E), выделенной при зарождении и росте микротрещины.

На рис. 3 для всех тестируемых образцов приведены распределения числа импульсов АЭ в зависимости от энергии в импульсе в виде зависимостей $N(E > \epsilon)$ от ϵ , где N – число импульсов, энергия которых E выше некоторой пороговой величины ϵ , принимающей последовательно значения энергии в зарегистрированных импульсах АЭ (горизонтальная координата); число импульсов, энергия которых E превышает текущее значение ϵ , откладывается по вертикальной оси. Распределения построены в полулогарифмическом масштабе, в котором зависимость N от ϵ в образцах, облученных с флюенсом 5×10^{14} и $1 \times 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$, проявилась отрезками прямых с приблизительно одинаковым наклоном, соответствующей соотношению:

$$\lg N(E > \epsilon) \propto -a\epsilon, \quad (1)$$

где a – наклон прямой. Освобождаясь от логарифма, получаем выражение (1) в экспоненциальной форме:

$$N(E > \epsilon) \propto \exp(-a\epsilon). \quad (1a)$$

Экспоненциальный (пуассоновского типа) закон распределения энергии сигналов АЭ указывает на случайный характер образования микротрещин, в котором параметр a (наклон прямых) отражает относительный вклад “больших” и “малых” событий в процесс накопления дефектов.

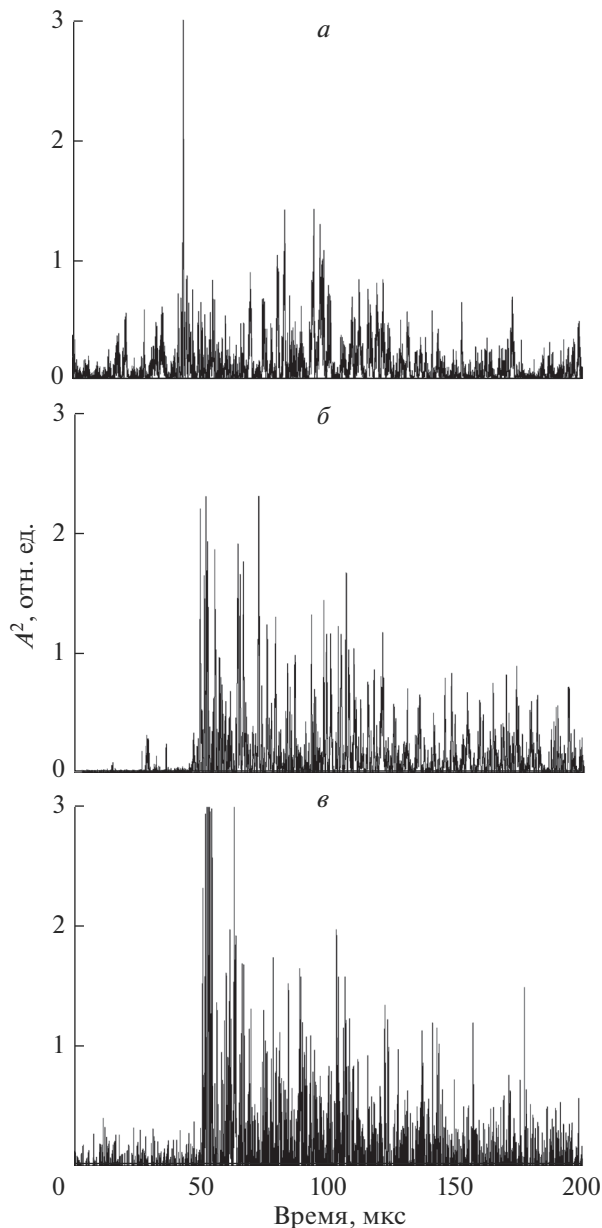


Рис. 2. Временные серии импульсов АЭ, возбужденные ударом в образцах, подвергнутых имплантации с дозами 0 (а); 5×10^{14} (б); 1×10^{16} (в) $\text{Ag}^+/\text{см}^2$. Величина A^2 пропорциональна энергии импульса E .

В то же время распределения $N(E > \epsilon)$ от ϵ для образцов, имплантированных дозами 5×10^{15} и 1×10^{16} $\text{Ag}^+/\text{см}^2$, показали отклонение от уравнения (1), т.е. они не являлись случайными. Эти же распределения, будучи построенными в *двойных* логарифмических координатах (рис. 4), демонстрируют лог-линейную зависимость:

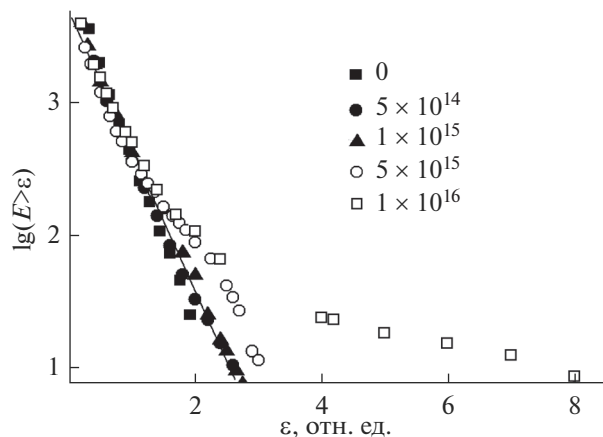


Рис. 3. Распределения энергии в импульсах АЭ из образцов, подвергнутых ударной нагрузке при имплантации с дозами от 0 до $1 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{см}^2$ (указаны на рисунке). Прямая линии отвечает уравнению (1).

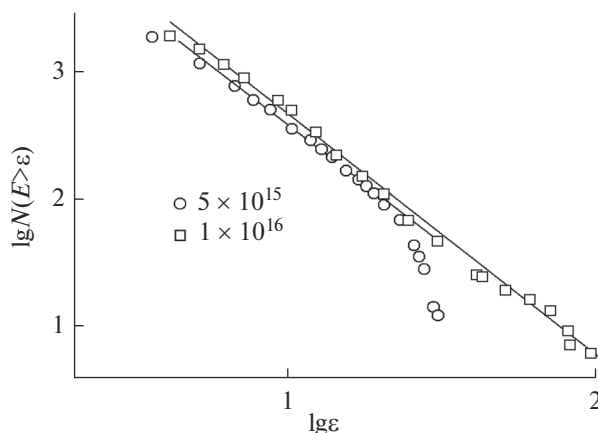


Рис. 4. То же, что на рис. 3 для $D = 5 \times 10^{15}$ и $1 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{см}^2$. Прямые линии отвечают уравнению (2).

$$\lg N(E > \varepsilon) \propto -b \lg \varepsilon. \quad (2)$$

Лог-линейное соотношение для коррелированных статистических процессов было впервые сформулировано в эмпирическом законе Гутенберга–Рихтера для распределения магнитуд (M) землетрясений в виде $\lg_{10} N(M > m) \propto -bm$ [14], где N – число землетрясений, магнитуда которых превышает переменную величину m ; b – постоянная (наклон прямых отрезков в лог-линейном распределении). Магнитуда пропорциональна логарифму выделенной энергии с коэффициентом пропорциональности, близким к единице [15], т.е. $\lg_{10} M \approx E$.

Наклон обеих прямых (параметр b) в распределениях примерно одинаковый (рис. 4), но лог-линейная зависимость распределения сигналов АЭ для образца с $D = 5 \times 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{см}^2$ захватывает лишь чуть больше одного порядка величины по верти-

кальной оси, тогда как таковая для образца, получившего дозу $1 \times 10^{16} \text{ Ag}^+/\text{см}^2$, простирается более чем на два порядка.

Уравнение (2) эквивалентно степенному закону:

$$N(E > \varepsilon) \propto \varepsilon^{-b}. \quad (2a)$$

Степенной закон (2a) указывает на самоподобие процесса, поскольку функция $N(E)$ является единственным решением уравнения масштабной инвариантности [16]:

$$N(\lambda E) = \lambda^{-b} N(E), \quad (3)$$

где λ – масштабный фактор. Степенной закон распределения энергии реализуется в неравновесных условиях (в нашем случае под динамической нагрузкой), когда воздействие на окружающую среду отдельного события (например, образования дефекта) распространяется на расстояния, значительно превышающие размер дефекта. Дальнодействие такого рода ведет к коррелированному поведению ансамбля дефектов, в частности, возникновению самоподобных (уравнение (3)) структур.

Коррелированное накопление повреждений при механическом нагружении обычно наблюдается в хрупких гетерогенных телах, таких как керамики [17], геоматериалы [18], композиты [19], в которых имеется множество “слабых мест” для зарождения микротрещин, прежде всего, в межзеренных прослойках. Разрушение развивается через накопление микротрещин, когда появление любой трещины повышает вероятность появления нового дефекта в ее окружении.

Однородные материалы – стекла и монокристаллы – разрушаются по катастрофическому сценарию за счет роста локализованного очага со случайным выделением энергии из ограниченного числа одновременно растущих трещин.

Деградация поверхностной структуры стекла при имплантации инертных ионов в той или иной степени создает неоднородность строения, своего рода “резервуар слабых мест”, что при достаточном количестве наведенных дефектов может приводить к разрушению по накопительному механизму. Полученные в работе результаты показали, что при достижении дозы $5 \times 10^{15} \text{ Ag}^+/\text{см}^2$ происходит качественный переход от случайного к коррелированному образованию микротрещин. Как отмечалось выше, при переходе к флюенсу $1 \times 10^{16} \text{ Ag}^+/\text{см}^2$ протяженность лог-линейного отрезка на графике рис. 4, отвечающего за распределение энергии по степенному закону (2a), увеличилось на порядок величины. Можно видеть, что область выполнения уравнения (2a) возросла за счет охвата импульсов АЭ с большей энергией ε , т.е. от наиболее крупных трещин, которые имеют большую сферу взаимного дальнего действия, и расстояние между которыми уменьшается при увеличении числа дефектов. При этом нельзя исключить образования кластеров НВОНС при больших дозах имплантов.

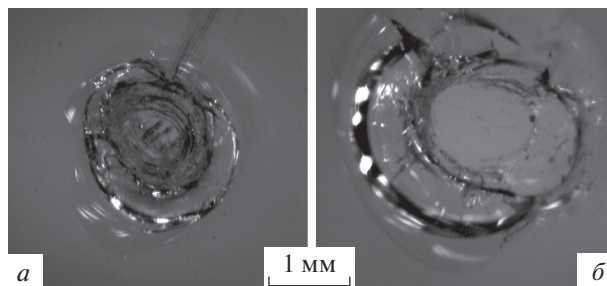


Рис. 5. Оптические фотографии повреждений поверхности образца после локального ударного воздействия до (a) и после (б) имплантации с дозами от 0 до $1 \times 10^{16} \text{ Ag}^+/\text{см}^2$.

Кроме того, изменилась морфология разрушения. На рис. 5 показаны оптические фотографии повреждений поверхности образца после локального ударного воздействия до (а) и после (б) имплантации с дозой $1 \times 10^{16} Ag^+/cm^2$. Механически дефект на исходной полированной поверхности имеет меньший размер, а кратер представляет собой конус с концентрическими внутренними “ступеньками” и маленькой неровной площадкой в центре. Дефект на имплантированной поверхности имеет форму усеченного конуса с гладкими стенками и крупной ровной площадкой со стороны вершины конуса. Подобная картина наблюдалась также при флюенсе $5 \times 10^{15} Ag^+/cm^2$, но была слабее выражена (не показана). Дефект на исходной поверхности носит характер хрупкого разрушения, а гладкие поверхности кратера в имплантированном материале указывают на вклад пластического разрушения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Имплантация ионов инертного аргона в диоксид кремния создает множество механических дефектов силикатной сетки – групп с немостиковым кислородом типа НВОНС. Проведенное методом акустической эмиссии исследование показало, что при флюенсе, не превышающем $1 \times 10^{15} Ag^+/cm^2$, возникшие разорванные химические связи ни количественно, ни качественно не влияли на характер накопления микротрещин при ударном повреждении поверхности образцов. Распределение энергии в импульсах АЭ было экспоненциальным, то есть случайным (пуассоновского типа). При флюенсе $5 \times 10^{15} Ag^+/cm^2$ в распределении появился фрагмент, следующий степенному закону, характерному для взаимосвязанных событий. При флюенсе $1 \times 10^{16} Ag^+/cm^2$ распределение энергий становится полностью степенным благодаря дальнедействию между дефектами в поле напряжений при их достаточном количестве. Также изменяется морфология разрушения: при двух наибольших дозах имплантации проявились черты пластического течения, отсутствующие в исходном материале.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ahmad I., Waheed A. Introductory chapter / Ed. Ahmad I. Ion Implantation // Research and Application 2017. Rijeka, Corvata; InTechOpen. P. 3–9.
2. Чистилин А.А., Романов А.А., Московская Ю.М., Уланова А.В. Влияние имплантации ионов кремния и кислорода в слой гетероэпитаксиального кремния на сапфировой подложке на токи утечки *n*-канальных транзисторов микроэлектроника // Микроэлектроника. 2011. Т. 40. № 3. С. 224–229.
3. Liu Ch.-X, Peng B., Wei W., Li W.-N., Guo H.-T., Cheng S. Ion-implanted glass waveguides: A review // Phys. Intern. 2013. V. 4. № 1. P. 1–12.
4. Arnold G.W. Ion implantation damage in nuclear waste and other silicate glasses // Radiat. Eff. 1982. V. 65. № 1–4. С. 1730.
5. Chinellato V., Gottardi V., Lo Russo S., Mazzoldi P., Nicoletti F., Pollato P. Optical, chemical and mechanical modifications induced by ion implantation on glass surfaces // Radiat. Eff. 1982. V. 65. № 1–4. P. 31–39.
6. Боряков А.В., Никольцев Д.Е., Тетельбаум Д.И., Белов А.И., Ершов А.В., Михайлов А.Н. Химический и фазовый состав пленок оксида кремния с нанокластерами, полученными путем ионной имплантации углерода // Физ. тверд. тела. 2012. Т. 54. № 2. С. 370–377.
7. Деишкова А.А., Комар В.П., Скорняков И.В. Спектроскопическое исследование поверхностных слоев стекла, модифицированных ионной имплантацией // Физ. и хим. стекла. 1984. Т. 10. № 5. С. 586–591.
8. Fukumi K., Chayahara A., Satou M., Hayakawa J., Hanyo M., Nakashima Sh. Surface structure of ion-implanted silica glass // Jpn. J. Appl. Phys. 1990. № 29. P. 905–908.
9. Чмель А.Е., Баптимзанский В.В., Куксенко К.Н., Харшак А.А., Хотимченко В.С. Влияние структурных дефектов на прочность кварцевых волокон // Физ. и хим. стекла. 1988. Т. 14. № 2. С. 261–265.
10. Fritzche C.R., Rothmund W.R. Ion implantation and annealing effects in SiO_2 layers on silicon studied by optical measurement // J. Electrochim. Soc. 1972. V. 119. № 9. P. 1243–1248.

11. *Simon I.* Structure of Neutron-Irradiated Quartz and Vitreous Silica // *J. Am. Ceram. Soc.* 1957. V. 40. № 5. P. 150–152.
12. *Agarwal A., Tomozava M.* Correlation of silica glass properties with the infrared spectra // *J. Non-Cryst. Solids.* 1997. V. 209. P. 1666–174.
13. *Yuan J., Corbett J.W.* Dose-rate dependence of the stress in Ar⁺ ion-implanted silicon // *Radiat. Eff. Defect S.* 1992. V. 124. № 3. P. 265–270.
14. *Gutenberg B., Richter C.F.* Seismicity of the Earth and Associated Phenomena, 2nd ed. 1954. Princeton, Princeton University Press.
15. *Ekström G., Dziewonski A.M.* Evidence of bias in estimations of earthquake size // *Nature.* 1988. V. 332. P. 319–323.
16. *Weiss J.* Scaling of fracture and faulting of ice // *Surveys in Geophysics.* 2002. V. 24. P. 185–227.
17. *Chmel A., Kadomtsev A., Shcherbakov I.* Impact-induced damage accumulation at micro- and nanostructural scale levels in sintered powders SiO₂, SiC, and Al₂O₃ and in their single crystal counterparts // *Sci. Sinter.* 2016. V. 48. P. 273–281.
18. *Davidson J., Stanchits S., Dresen G.* Scaling and universality in rock fracture // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 98. P. 125502.
19. *Wisnom M.R., Hallett S.R., Soutis C.* Scaling effects in notched composites // *J. Composite Mater.* 2010. V. 44. № 2. P. 195–210.