

04,09

Индукцированный квазидинамический беспорядок в структуре имплантированного ионами рения кварцевого стекла

© А.Ф. Зацепин¹, Д.Ю. Бирюков¹, Н.В. Гаврилов², Т.В. Штанг¹, М.С.И. Koubisy³, Р.А. Парулин¹

¹ Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, Россия

² Институт электрофизики УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

³ Department of Physics, Faculty of Science, Al-Azhar University,
Assiut Branch 71542, Egypt

E-mail: a.f.zatsepin@urfu.ru

Поступила в Редакцию 1 февраля 2019 г.

В окончательной редакции 1 февраля 2019 г.

Принята к публикации 12 февраля 2019 г.

Исследованы спектры ультрафиолетового (УФ) поглощения кварцевых стекол КУВИ (IV тип), облученных ионами рения с энергией 30 keV. Обнаружено, что с ростом флюенса ионов ($5 \cdot 10^{15} - 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) наблюдается характерное веерообразное уширение края оптического поглощения стекол. Результаты интерпретированы в рамках обобщенного правила Урбаха (приближение квазидинамического беспорядка, индуцированного ионным облучением). На основе дозовой зависимости характеристической энергии Урбаха сделана оценка эффективного сечения процесса радиационного разупорядочения матрицы стекла. Найдено, что указанная величина изменяется в пределах $1.07 \cdot 10^{-17} - 1.2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ с ростом флюенса. Методом Тауца для прямых разрешенных межзонных переходов определена ширина оптической щели имплантированных образцов. На основе принципа эквивалентности статического и динамического структурного беспорядка определено соотношение констант деформационных потенциалов второго порядка, определяющее взаимосвязь энергии Урбаха и ширины оптической щели матрицы кварцевого стекла SiO_2 .

Работа поддержана Министерством образования и науки (госзадание № 3.1485.2017/4.6) и Правительством Российской Федерации (акт 211, контракт № 02.A03.21.0006).

DOI: 10.21883/FTT.2019.06.47684.370

1. Введение

Функциональные материалы на основе SiO_2 находят широкое применение в нано- и микроэлектронике, фотонике, при разработке и создании эффективных источников света и конвертеров излучений [1]. Объекты указанного типа могут быть получены с использованием технологии ионной имплантации [2–3]. Ионно-лучевое воздействие на оксидные материалы сопровождается образованием наноразмерных кластеров и точечных дефектов, приводящих к разупорядочению атомной структуры [4] и, как следствие, изменению оптических свойств материала. Практическое использование ионных пучков для модификации физических свойств материалов требует изучения и понимания закономерностей радиационного дефектообразования и структурного разупорядочения матрицы. Возникающий при ионно-лучевом воздействии атомный беспорядок, а также природа локальных нарушений, во многом схожи с разупорядочением структуры за счет термических и деформационных воздействий [4–6].

Структурный беспорядок в диэлектриках и полупроводниках, как правило, находит отражение в экспоненциальной форме края фундаментального оптического поглощения [7–9]. В дефектных кристаллах, стеклооб-

разных и аморфных структурах поведение края оптического поглощения в зависимости от температуры или дозы радиационного облучения характеризуется определенным подобием [10–12]. Эти закономерности могут анализироваться с использованием феноменологического закона, известного как правило Урбаха [10,13,14]. Существует много работ, посвященных влиянию температуры на формирование края оптического поглощения [5–9,15–29], однако данные о радиационно-индуцированной реализации правила Урбаха весьма ограничены. Следует также заметить, что необходимо различать варианты так называемого „кристаллического“ (crystal-like) правила Урбаха, характеризующегося веерообразным температурным поведением края оптического поглощения, и „стеклообразного“ (glassy) правила Урбаха, с параллельным смещением границы прозрачности при изменении температуры [7–10].

Для теоретической интерпретации правила Урбаха были предложены различные модели, рассматривающие закономерности поведения спектров поглощения [15–29]. Так, модель Тойзавы [15–19] рассматривает наблюдаемые эффекты термического размытия края оптического поглощения ионных кристаллов как результат локальной деформации решетки при автолокализации экситонов. Модель Доу-Рэдфилда [20–24] учитывает действие

внутренних электрических микрополей. Альтернативные объяснения правила Урбаха указывают на возможность существования экспоненциального края поглощения за счет тепловых флуктуаций энергии запрещенной зоны и существования хвостов плотности состояний [25–29]. Применительно к аморфным и стеклообразным системам с доминирующим статическим разупорядочением часто используется термин „замороженные фононы“, подчеркивающий эквивалентность статических и динамических (фононных) структурных искажений [7,8,10].

Экспериментальные исследования правила Урбаха в неупорядоченных и аморфных материалах выполнялись различными научными группами [5–6,10–29]. Известны попытки продемонстрировать общность механизма формирования УФ-границы поглощения в аморфных и кристаллических твердых телах [6,10,30]. Заметный прогресс с точки зрения анализа параметров беспорядка в материалах с нерегулярной структурой был достигнут в работе [8] при изучении температурных зависимостей края собственного поглощения в аморфном гидрогенизированном кремнии. Данный подход был успешно применен для анализа общего структурного беспорядка в ионно- и нейтронно-облученных кристаллах и стеклах, тонких пленках и наночастицах [6,10,30]. В итоге это позволило выявить роль эффектов атомного разупорядочения в формировании спектральных характеристик как на качественном, так и на количественном уровнях.

Основной целью настоящей работы явилось исследование влияния радиационных повреждений структуры аморфного диоксида кремния на степень квазидинамического структурного беспорядка матрицы. В качестве объекта исследования было использовано особо чистое кварцевое стекло марки КУВИ (тип IV), имплантированное ионами рения. Подобные объекты представляют непосредственный интерес для создания и развития нового поколения планарных элементов микро-, оптоэлектроники и нанофотоники. В задачи работы входило определение радиационно-индуцированных изменений таких параметров, как характеристическая энергия Урбаха, эффективное сечение атомного разупорядочения и величина оптической щели.

2. Объекты и методы исследований

В качестве исходных вмещающих матриц для импульсной ионной имплантации использовались стекла КУВИ (тип IV). Этот тип стекла создается высокочастотным плазменным окислением соответствующих исходных компонентов, что обеспечивает высокую прозрачность в видимой, УФ и ИК спектральных областях, а также повышенную радиационную стойкость. Общая концентрация микропримесей составляет менее 10^{-3} mass.%. Ближайшими технологическими аналогами указанного типа стекол являются Spectrosil™ WF (Великобритания), Suprasil™ W (Германия) и Corning 7943™.

Образцы стекол SiO₂-КУВИ с поверхностью оптического качества были подготовлены для имплантации стандартным и технологически сертифицированным методом в виде плоскопараллельных квадратных пластин со стороной 10×10 mm и толщиной 1.5 mm.

Пучок ионов рения получали с использованием модифицированного источника ионов типа MEVVA на основе катодной дуги [31]. Катод дугового разряда был изготовлен импульсным магнитным прессованием порошка рения с чистотой 99.9 mass.% при 425°C. Пучок ионов рения с энергией 30 keV генерировался в импульсно-периодическом режиме с длительностью импульсов 0.4 ms и частотой следования 25 Hz. Флюенсы ионов составляли: $5 \cdot 10^{15}$, 10^{16} , $5 \cdot 10^{16}$, 10^{17} и $5 \cdot 10^{17}$ cm⁻². Температура образцов в процессе имплантации не превышала 100°C. Давление в рабочей камере поддерживалось на уровне 0.01 Pa с помощью турбомолекулярного насоса.

Спектры оптического поглощения регистрировались на ВУФ-спектрометре McPherson VuVAS 1000 PL в диапазоне длин волн 150–350 nm. Все измерения были выполнены при комнатной температуре. Обработка спектров поглощения и аппроксимация спектральных зависимостей края фундаментального поглощения осуществлялась в приложении OriginPro 9.0.

Для расчета глубины проникновения ионов Re⁺ в исследуемые образцы SiO₂ использовался программный пакет для компьютерного моделирования Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM), основанный на квантово-механических расчетах ион-атомных столкновений [32]. Результаты расчетов показали, что внедрение ионов рения с начальной энергией 30 keV в приповерхностный слой SiO₂ происходит в диапазоне глубин 10–40 nm. Максимум распределения внедренных ионов соответствует глубине 22 nm. Полученные образцы имплантированных стекол ранее были охарактеризованы также методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) и теории функционала плотности (DFT-моделирование) [4].

3. Результаты и обсуждение

3.1. Оптические свойства

На рис. 1 в логарифмическом масштабе представлены спектры края фундаментального поглощения, измеренные для исходного кварцевого стекла и для имплантированных образцов. Видно, что экспериментальные кривые для всех образцов в полулогарифмических координатах хорошо аппроксимируются прямыми зависимостями в спектральной области 7.95–8.11 eV. При увеличении флюенса в диапазоне значений $\Phi = 5 \cdot 10^{15} - 5 \cdot 10^{17}$ cm⁻² край оптического поглощения изменяет спектральный наклон и становится более пологим. Можно заметить, что все спектральные зависимости имеют одну фокальную точку с координатами $h\nu = 8.11$ eV, $\alpha = 54$ cm⁻¹.

Полученные результаты (рис. 1) могут быть проанализированы с помощью правила Урбаха, согласно которому спектральные зависимости края оптического поглощения для различных доз имплантации подчиняются экспоненциальному закону общего вида [7,8]:

$$\alpha(h\nu, T, X) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_g(T)}{E_U(T, X)}\right), \quad (1)$$

где α_0 — константа, $h\nu$ — энергия фотонов, $E_g(T)$ — температурная функция ширины оптической щели, $E_U(T, X)$ — энергия Урбаха, связанная с протяженностью хвостов плотности состояний на границе энергетических зон и характеризующая суммарный статический и динамический беспорядок, присутствующий в системе.

Дозовая зависимость энергии Урбаха E_U , построенная по результатам аппроксимации экспериментальных кривых выражением (1), приведена на рис. 2. Видно, что при

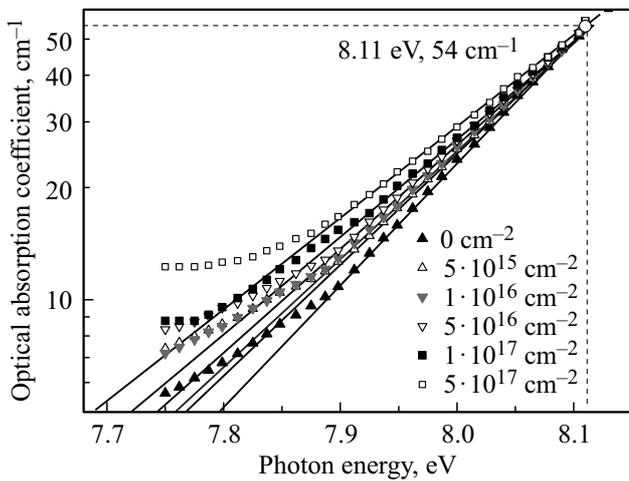


Рис. 1. Спектры края оптического поглощения стеклообразного SiO₂, имплантированного ионами Re⁺ с различными флюенсами.

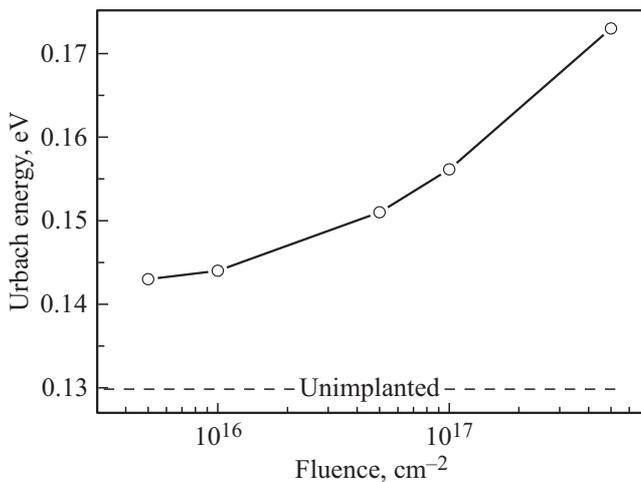


Рис. 2. Зависимость энергии Урбаха стеклообразного SiO₂ от флюенса имплантации ионами рения. Пунктирной линией показана энергия Урбаха исходного (неимплантированного) образца.

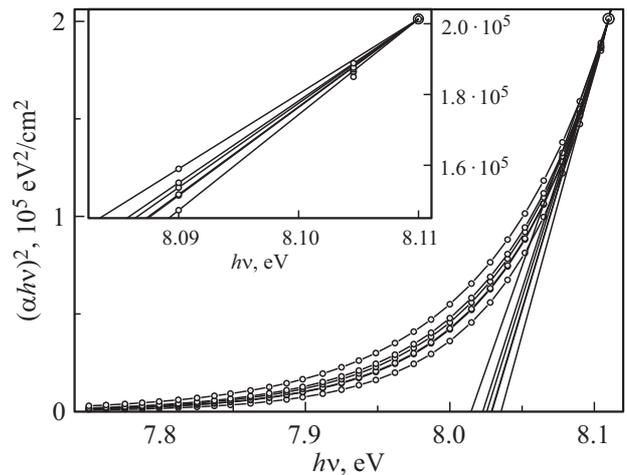


Рис. 3. Спектры края оптического поглощения стеклообразного SiO₂, имплантированного различными флюенсами ионов Re⁺, построенные в масштабе Тауца. На врезке приведены спектры в укрупненном масштабе.

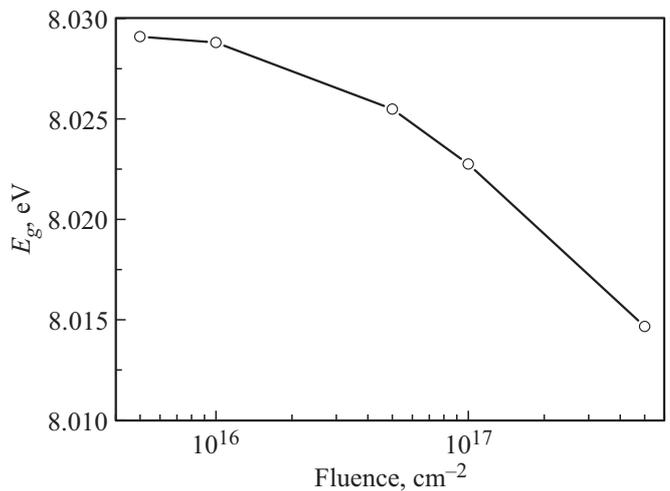


Рис. 4. Зависимость оптической щели E_g^{om} от флюенса ионов рения.

увеличении флюенса ионов рения энергия Урбаха возрастает сверхлинейно в логарифмическом масштабе оси абсцисс. Пунктирная линия с постоянным значением E_U характеризует исходный неимплантированный образец.

Поведение края поглощения стекол с варьированием дозы имплантации позволяет также проанализировать изменение запрещенной зоны E_g^{om} при возрастании атомного структурного беспорядка матрицы. Согласно формуле Тауца, зависимость коэффициента фундаментального оптического поглощения $\alpha(h\nu)$ может быть описана соотношением [7]:

$$\alpha(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g^{om})^{1/n}}{h\nu}, \quad (2)$$

где A — константа, E_g^{om} — оптическая щель, $h\nu$ — энергия квантов света, n — фактор оптического перехода, определяющий его тип [7].

На рис. 3 приведены спектры оптического поглощения, построенные в координатах Тауца (2). Наилучшие результаты аппроксимации спектральных зависимостей выражением (2) получены для $n = 2$, что соответствует прямым разрешенным межзонным переходам в диоксиде кремния. Значения оптической щели E_g^{omn} , определенные по результатам экстраполяции линейных участков спектра до оси абсцисс, приведены на рис. 4 в зависимости от флюенса ионов. Сравнивая кривые на рис. 2 и 4, можно видеть антибатное поведение дозовых зависимостей энергии Урбаха и оптической щели, что указывает на наличие корреляции между данными параметрами.

3.2. Закономерности структурного разупорядочения

Согласно [5–8], энергия Урбаха может быть представлена в виде суммы статического и динамического слагаемых общего атомного беспорядка

$$E_U(T, X) = K(\langle u^2 \rangle_X + \langle u^2 \rangle_T). \quad (3)$$

Здесь $\langle u^2 \rangle_X$ и $\langle u^2 \rangle_T$ — среднеквадратичные смещения атомов решетки из положения равновесия, связанные с динамическим (тепловые фононы) и статическим („замороженные“ фононы) разупорядочением, соответственно. Коэффициент K имеет размерность константы деформационного потенциала второго порядка. Величина логарифмического наклона спектральной кривой E_U характеризует усредненную размытость зонных хвостов, имеющую место вследствие нарушений атомного порядка [27].

Рис. 1 демонстрирует характерный урбаховский веер и монотонное возрастание параметра E_U , соответствующее радиационно-индуцированному разупорядочению матрицы стекла. Указанный эффект согласно выражениям (1) и (3) свидетельствует о том, что под действием ионного облучения формирование в системе индуцированного статического беспорядка имеет закономерности, схожие с динамическим разупорядочением, так что параметры X и T в уравнении (1) можно считать равнозначными. Другими словами, параметр X является аналогом эффективной температуры „замораживания“ фононов, соответствующей определенной степени радиационно-индуцированных (квазидинамических) нарушений атомной структуры.

В первом приближении наблюдаемая связь параметра E_U со степенью структурного беспорядка позволяет представить динамику процесса разупорядочения в виде:

$$E_U(\Phi) = E_U(0) + C \exp(\sigma\Phi). \quad (4)$$

Здесь $E_U(0)$ — наклон спектральной кривой в исходном необлученном образце, σ — эффективное сечение процесса разупорядочения структуры, C — константа, численно характеризующая приращения E_U в области флюенсов, для которых $\sigma\Phi \ll 1$.

Графическая линеаризация дозовой зависимости энергии Урбаха при помощи выражения (4) показана на

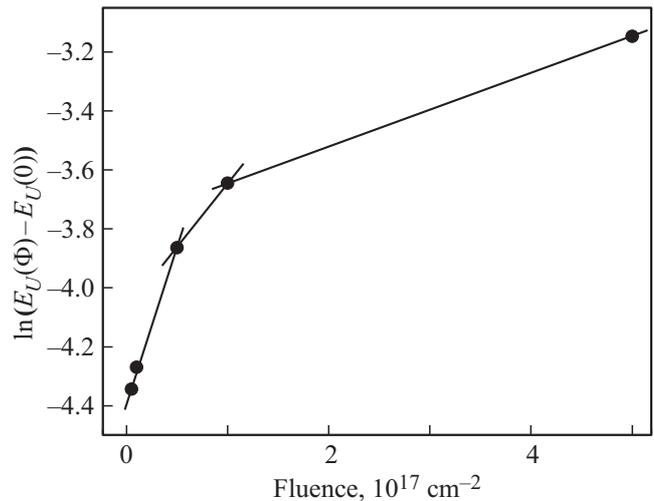


Рис. 5. Дозовая зависимость логарифма разности энергий Урбаха имплантированных образцов $E_U(\Phi)$ и исходного стекла $E_U(0)$.

рис. 5. По оси ординат откладывается логарифм разности энергии Урбаха $E_U(\Phi)$ имплантированных образцов и исходного (неимплантированного) образца $E_U(0)$. Построенная в таких координатах дозовая зависимость содержит условно три линейных участка, уменьшение наклона которых с ростом флюенса ионов ($5 \cdot 10^{15} - 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) соответствует уменьшению эффективного сечения разупорядочения σ (от $1.07 \cdot 10^{-17}$ до $1.2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$). В уравнении (4) величина константы C , определенная на основе аппроксимации, составила $1.2 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$.

Из рис. 5 видно, что при увеличении флюенса ионов на два порядка, эффективность структурного разупорядочения матрицы стекла снижается почти в десять раз. Вместе с тем, указанные величины на один-два порядка превышают сечения нейтронно-индуцированной аморфизации кристаллов кварца $\alpha\text{-SiO}_2$ ($\sigma = 3 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$) и фенокита Be_2SiO_4 ($\sigma = 1 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$) [30,33]. Данная особенность обусловлена двумя причинами: 1) в нашем случае нарушения создавались значительно более тяжелыми частицами (ионами рения), 2) импульсный режим ионной имплантации, как правило, сопровождается образованием ударных волн, распространяющихся в объеме материала. В совокупности это обеспечивает более интенсивное образование радиационных повреждений имплантированной матрицы.

Значение ширины запрещенной зоны E_g из выражения (1) можно записать через константу D деформационного потенциала второго порядка как функцию структурных нарушений разного типа [5–7]:

$$E_g(T, X) = E_g(0, 0) - D(\langle u^2 \rangle_X + \langle u^2 \rangle_T), \quad (5)$$

где $E_g(0, 0)$ — ширина энергетической щели при отсутствии беспорядка, которая учитывает нулевые тепловые и нулевые „замороженные“ колебания. С учетом выра-

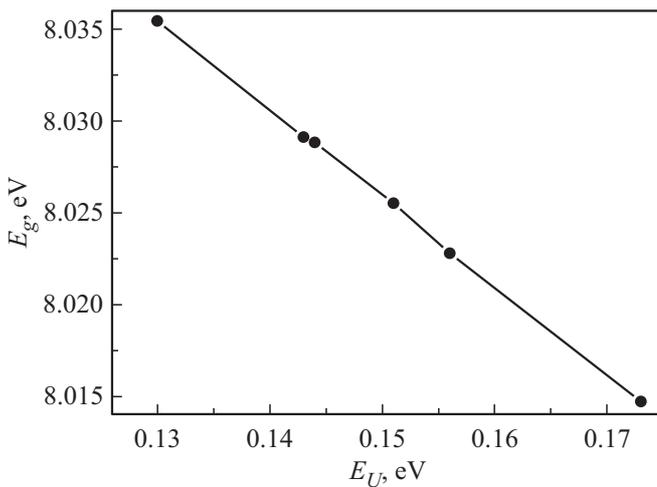


Рис. 6. Корреляционная зависимость оптической щели от энергии Урбаха E_U .

жения (3), выражение (5) можно переписать в виде

$$E_g(T, X) = E_g(0, 0) - \frac{D}{K} E_U(T, X). \quad (6)$$

Полученное выражение описывает взаимосвязь между энергией Урбаха E_U и шириной запрещенной зоны E_g при различных уровнях статического и динамического беспорядка, которые характеризуются параметрами X и T соответственно.

На рис. 6 представлена взаимосвязь оптической щели E_g^{onm} и энергии Урбаха E_U . Полагая, что E_g^{onm} равна ширине запрещенной зоны $E_g(T, X)$, можно аппроксимировать указанную зависимость выражением (6). Линейный характер данной зависимости означает, что отношение D/K постоянно для всего диапазона ионных флюенсов и численно равно тангенсу угла наклона корреляционной прямой. В результате аппроксимации было установлено, что отношение коэффициентов $D/K = 0.48$, а величина $E_g(0, 0) = 8.11$ эВ, что совпадает с энергией фокальной точки на рис. 1.

Коэффициенты D и K имеют смысл констант деформационного потенциала второго порядка в масштабах энергии Урбаха и энергий оптических переходов, соответственно. Таким образом, отношение этих коэффициентов, определенное для кварцевого стекла имплантированного ионами рения, показывает, что энергия Урбаха E_U более чем в два раза чувствительнее к степени структурного беспорядка, чем ширина запрещенной зоны E_g .

4. Заключение

С использованием обобщенного правила Урбаха в работе проанализирована динамика ионно-лучевой модификации структуры и оптических свойств стеклообразного диоксида кремния, облученного ускоренными ионами рения в импульсном режиме. Получена информация о закономерностях формирования индуцированного

квазидинамического атомного беспорядка и связанных с этим локальных структурно-энергетических параметров материала.

В имплантированном стекле SiO_2 реализуется кристаллический вариант (crystal-like) правила Урбаха, проявляющийся в „веерообразном“ поведении УФ края оптического поглощения для различных флюенсов внедренных ионов. Процесс создания радиационных повреждений в аморфной структуре стекла характеризуется эффективным сечением разупорядочения ($1.07 \cdot 10^{-17} - 1.2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$), что значительно (на 2 порядка величины) превышает соответствующий параметр для нейтронно-облученных кристаллов кварца.

Радиационно-индуцированные нарушения атомной структуры существенным образом влияют и на энергетические параметры стекла SiO_2 . Для прямых межзонных переходов определена ширина оптической щели, которая закономерно уменьшается с ростом ионного флюенса и степени общего атомного беспорядка. Установлена линейная корреляция между величинами оптической щели E_g^{onm} и энергии Урбаха E_U , что позволило определить отношение между константами деформационных потенциалов ($D/K = \text{const}$) в имплантированной матрице.

Факт постоянства отношения D/K свидетельствует о согласованном изменении величины оптической щели E_g^{onm} и протяженности хвостов плотности состояний на границе энергетических зон стекла под действием различных доз имплантации. Наблюдаемые закономерности обусловлены искажениями локальной структуры и смещениями атомов из положений равновесия преимущественно статического (квазидинамического) характера.

Список литературы

- [1] J.Zn. Zhang. Optical properties and spectroscopy of nano-materials. World Scientific Publ. Co Pte. Ltd. (2009). 383 p.
- [2] R.H. Magruder III, R.A. Weeks, S.H. Morgan, Z. Pan, D.O. Hrnderon, R.A. Zuhl. J. Non-Cryst. Solids **192–193**, 546 (1995).
- [3] L.D. Bogomolova, V.A. Jachkin, S.A. Prushinsky, S.A. Dmitriev, S.V. Stefanovsky, Yu.G. Teplyakov, F. Caccavale. J. Non-Cryst. Solids **241**, 174 (1998).
- [4] A.F. Zatsepin, D.A. Zatsepin, D.W. Boukhvalov, N.V. Gavrilov, V.Ya. Shur, A.A. Esin. J. Alloys Comp. **728**, 759 (2017).
- [5] И.А. Вайнштейн, А.Ф. Зацепин, В.С. Кортов. ФТТ **42**, 224 (2000).
- [6] A.F. Zatsepin, Yu.A. Kuznetsova, V.I. Sokolov. J. Luminescence **183**, 135 (2017).
- [7] J. Tauc, H. Grigorovici, A. Vancu. Phys. Status Solidi **15**, 627 (1966).
- [8] G. D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, Y. Goldstein. Phys. Rev. Lett. **47**, N20.
- [9] N.F. Mott, E.A. Davis. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. Oxford University Press, Oxford. (1979). 604 p.
- [10] A.F. Zatsepin, Yu.A. Kuznetsova, D.A. Zatsepin, D. Boukhvalov, N. Gavrilov, M. Koubisy. Phys. Status Solidi A, 1800522 (2018). DOI: 10.1002/pssa.201800522.
- [11] И.А. Вайнштейн, А.Ф. Зацепин, В.С. Кортов. Физ. и хим. стекла **25**, 70 (1999).

- [12] M. Kranjc, I.P. Studenyak, M.V. Kurik. *J. Non-Cryst. Solids* **355**, 54 (2009).
- [13] F. Urbach. *Phys. Rev.* **92**, 1324 (1953).
- [14] F. Moser, F. Urbach. *Phys. Rev.* **102**, 1519 (1956).
- [15] Y. Toyozawa. *Prog. Theor. Phys.* **20**, 53 (1958).
- [16] Y. Toyozawa. *Prog. Theor. Phys.* **22**, 445 (1959).
- [17] K. Cho, Y. Toyozawa. *J. Phys. Soc. Jpn.* **30**, 1555 (1971).
- [18] H. Sumi, Y. Toyozawa. *J. Phys. Soc. Jpn.* **3**, 342 (1971).
- [19] M. Schreiber, Y. Toyozawa. *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 1544 (1982).
- [20] D. Redfield. *Phys. Rev.* **130**, 914 (1963).
- [21] D. Redfield, M.A. Afromovitz. *Appl. Phys. Lett.* **11**, 138 (1967).
- [22] J.D. Dow, D. Redfield. *Phys. Rev. B* **1**, 3354 (1970).
- [23] J.D. Dow, D. Redfield. *Phys. Rev. Lett.* **26**, 762 (1971).
- [24] J.D. Dow, D. Redfield. *Phys. Rev. B* **5**, 594 (1972).
- [25] T. Skettrup. *Phys. Rev. B* **18**, 2622 (1978).
- [26] J.I. Pankove. *Phys. Rev.* **140**, A2059 (1965).
- [27] D.J. Dunstan. *Solid State Commun.* **43**, 341 (1982).
- [28] M.V. Kurik. *Phys. Status Solidi A* **8**, 9 (1971).
- [29] H. Sumi, A. Sumi. *J. Phys. Soc. Jpn* **56**, 2211 (1987).
- [30] И.А. Вайнштейн, А.Ф. Зацепин, В.С. Кортов. *ФТТ* **43**, 237 (2001).
- [31] N.V. Gavrilov, E.M. Oks. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **439/1**, 31 (2000).
- [32] James F. Ziegler. Interactions of ions with matter:
<http://www.srim.org/>
- [33] А.Ф. Зацепин, В.С. Кортов, В.И. Ушкова, В.А. Каленьтсвев. *Поверхность* **4**, 43 (1992).

Редактор Т.Н. Василевская