

06

Ударное разрушение кристаллического, аморфизованного имплантацией Ar^+ и аморфного диоксида кремния

© И.П. Щербаков, А.Е. Чмель

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: chmel@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 10 сентября 2021 г.

В окончательной редакции 12 ноября 2021 г.

Принято к публикации 18 ноября 2021 г.

При механическом разрушении диоксида кремния возникает механолюминесценция (МЛ), вызываемая множеством разрывов межатомных связей с образованием групп с несвязанным кислородом $[\equiv\text{Si}-\text{O}^-]$. Сигнал люминесценции состоит из серии импульсов, энергия которых пропорциональна числу излученных фотонов из указанных первичных дефектов. Проведен анализ распределений энергии в сериях МЛ, индуцированных локальным ударным повреждением поверхности образцов кристаллического и стеклообразного SiO_2 , как модифицированных имплантацией инертных ионов Ar^+ , так и в исходном (необлученном) состоянии. Обсуждены причины случайного либо кооперативного накопления разорванных химических связей при названном механическом воздействии.

Ключевые слова: диоксид кремния, имплантация Ar^+ , ударное повреждение, механолюминесценция.

DOI: 10.21883/JTF.2022.02.52018.254-21

Введение

Структура аморфного (стеклообразного) диоксида кремния, $\nu\text{-SiO}_2$ представляет собой бесконечную сетку беспорядочно соединенных шестичленных колец, составленных из тетраэдров SiO_4 . Оптические и механические свойства полностью изотропны.

Кристаллический кварц ($\alpha\text{-SiO}_2$) имеет регулярное анизотропное строение в виде тетраэдров, расположенных винтообразно по отношению к главной оси кристалла; кристалл имеет вид шестигранной призмы. Разрушение дальнего порядка в $\alpha\text{-SiO}_2$ можно достичь облучением нейтронами или имплантацией ионов, создающими множественные стабильные дефекты — разорванные межатомные связи. Соответствующая перестройка кристаллической структуры получила название „аморфизации“ $\alpha\text{-SiO}_2$ [1–3]. Однако хотя облучение частицами нарушает дальний порядок в кристалле, в терминах термодинамики аморфизованный кварц ($\text{SiO}_2^{\text{amorphiz}}$) не является аморфной (как синоним стеклообразной) субстанцией [4]. При отжиге плавленый кварц сохраняет беспорядочное строение, а аморфизованный превращается в классический кристалл [5].

Кристаллический кварц в составе кварцевого песка является основным компонентом материалов несущих конструкций и биозащитных сооружений на атомных электростанциях и других ядерных энергетических установках [6]. Поэтому исследование аморфизованного состояния кристаллов $\alpha\text{-SiO}_2$ представляет практический интерес с точки зрения специфики их механических свойств.

В настоящей работе образцы обоих фазовых состояний подвергались имплантации инертными ионами

Ar^+ , которые, подобно нейтронам, химически не взаимодействуют с диоксидом кремния, хотя воздействие нейтральных частиц на материал не является чисто механическим. При ионной бомбардировке диэлектрического образца имплантированные атомы создают под поверхностью электрическое поле, поляризующее приповерхностный слой [7].

При механическом разрушении диоксида кремния в перечисленных фазовых состояниях часть межатомных связей распадается с образованием дефектов с несвязанным кислородом $[\equiv\text{SiO}_2]$, что сопровождается свечением (механолюминесценция, МЛ). Таким образом, импульсы МЛ являются индикаторами появления элементарных дефектов в SiO_2 . В настоящей работе были проведены опыты по механическому повреждению поверхности кристаллического, аморфизованного и стеклообразного (плавленного) диоксида кремния, в которых процесс разрушения характеризовался выходом свечения МЛ.

1. Образцы

Аморфный (стеклообразный) SiO_2 был получен наплавом в пламени кислородно-водородной горелки. Кристаллический кварц синтезирован гидротермальным методом. Образцы обоих фазовых состояний готовились в виде пластин с полированными поверхностями, которые подвергались имплантации инертных ионов Ar^+ с энергией 40 keV на линейном ускорителе ИЛУ 4, проводимой при комнатной температуре и плотности тока $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Доза имплантации (D) составила $1 \cdot 10^{16} \text{Ar}^+/\text{cm}^2$. Глубина аморфизованного слоя при данных условиях имплантации составляла 3–6 Å [8].

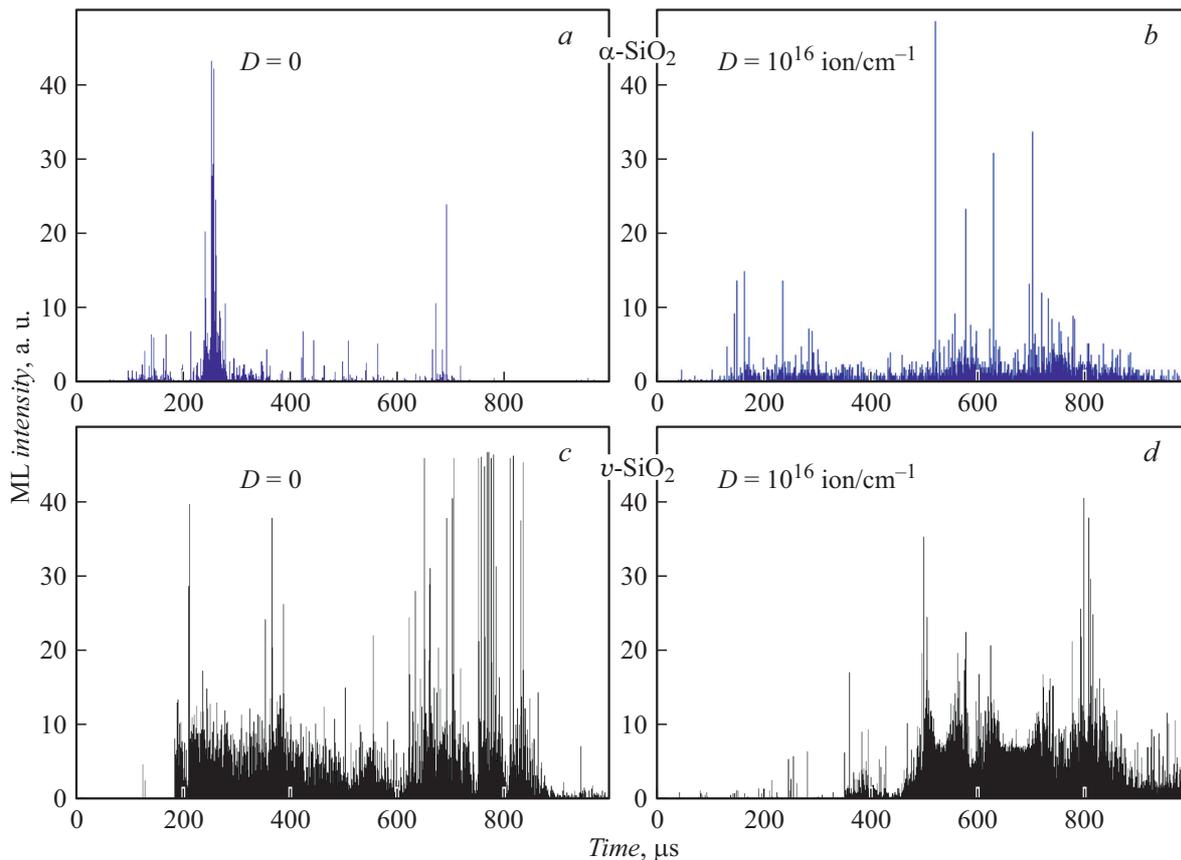


Рис. 1. Временные серии импульсов МЛ, возникших при ударном нагружении образцов α -SiO₂ (a), SiO₂^{amorphiz} (b), v -SiO₂ до (c) и после (d) имплантации ионов.

2. Оборудование

Образцы помещались на массивную металлическую подставку с нанесенным слоем консистентной смазки. Повреждение производилось ударом груза массой 100 g, падающего с высоты 100 cm на заостренный боек из закаленной стали, поставленный на поверхность образца. Такая схема нагружения позволяла получить локализованный ($\cong \varnothing 1$ mm) поверхностный дефект с хорошо различимой морфологией разрушения каждого из тестируемых материалов.

Свечение МЛ собиралось кварцевой линзой и направлялось на фотоумножитель ФЭУ136, сигналы с которого поступали на вход аналого-цифрового преобразователя АСК-3106 и сохранялись в компьютере. Продолжительность сбора сигналов МЛ составляла 1 ms. Временное разрешение импульсов было 20 ns.

3. Механическое воздействие

На рис. 1 показаны временные развертки МЛ, возбужденной точечным ударом в образцах v -SiO₂ и α -SiO₂ до и после проведенной имплантации. Сравнение разверток показывает запаздывание начала интенсивного свечения в имплантированных образцах по отношению к таковому

в необлученных. Эффект более выражен в стеклообразном материале и, по-видимому, связан с пластическим течением на начальной стадии нагружения, когда разрывы связей незначительны. Ранее было показано [9], что морфология повреждения при ударном нагружении v -SiO₂, модифицированного имплантацией ионов, имеет признаки разрушения пластифицированного материала. В нашем случае можно видеть на рис. 2, a, b, что кратеры необлученных и кристаллического, и аморфного образцов имеют выраженные радиальные трещины, типичные для хрупкого разрушения, в то время как аморфизованный имплантацией α -кварц показал картину пластического течения берегов кратера (рис. 2, c).

Различие характера формирования повреждений аморфного и аморфизованного материалов проявилось также в распределениях интенсивности люминесцентного свечения из нагружаемых образцов. Энергия (E) в импульсах МЛ пропорциональна числу фотонов, выделенных при разрывах межатомных связей. Рис. 3 показывает распределения E в импульсах МЛ для всех тестируемых образцов в виде зависимостей $N(E > \varepsilon)$ от ε , где N — число импульсов, энергия которых E выше некоторой пороговой величины ε , принимающей последовательно значения энергии в импульсах (горизонтальная координата); число импульсов, энергия

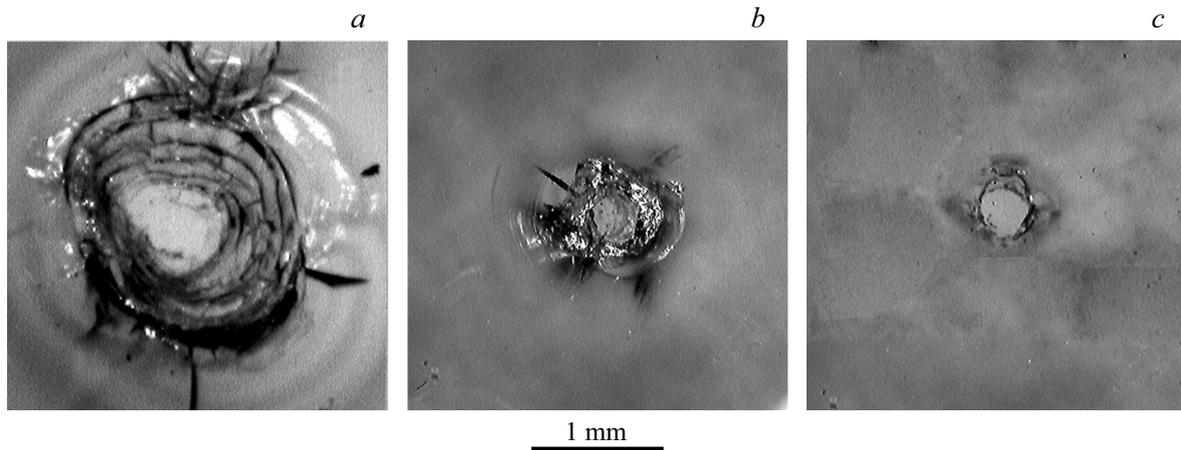


Рис. 2. Оптические фотографии нанесенных ударом бойка повреждений поверхности образцов $v\text{-SiO}_2$ (a), $\alpha\text{-SiO}_2$ (b) и $\text{SiO}_2^{\text{amorphiz}}$ (c).

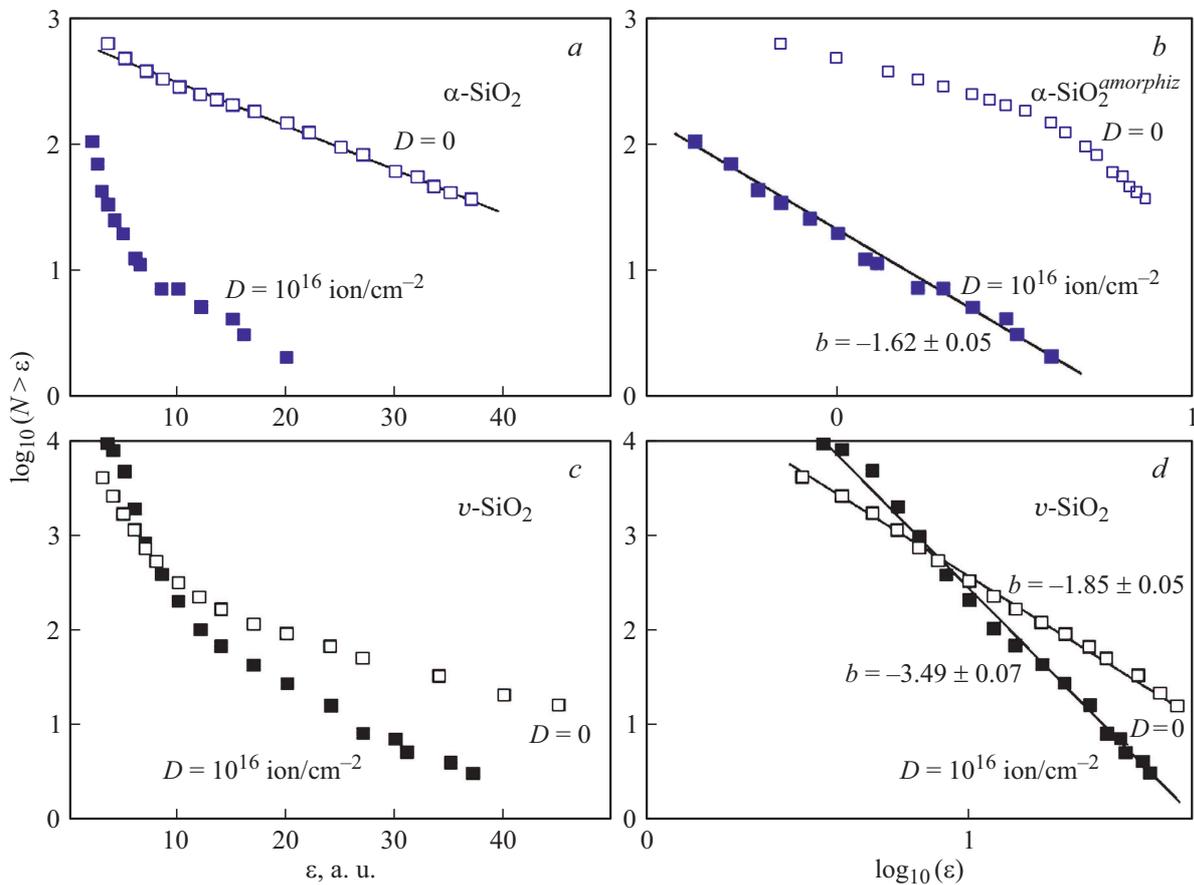


Рис. 3. Распределения энергии в импульсах МЛ с указанием доз имплантации (D). Представлено число импульсов, энергия которых превышает величину, указанную в соответствующей точке абсциссы: a, c — полулогарифмические координаты; b, d — двойные логарифмические координаты. Прямая линия на панели (a) отвечает экспоненциальному закону (соотношение (1b)); прямые на панелях (b, d) — степенному закону (соотношение (2b)).

которых E превышает текущее значение ϵ , отложено по вертикальной оси.

Одни и те же данные построены в двух координатах — полулогарифмических (рис. 3, a, c) и двойных логарифмических (рис. 3, b, d). График распределения

энергии при тестировании необлученного образца $\alpha\text{-SiO}_2$ (рис. 3, a), построенный в полулогарифмических координатах, представляет прямую линию с наклоном a :

$$\log_{10} N(E > \epsilon) \propto -a\epsilon. \quad (1a)$$

Соотношение (1a) эквивалентно экспоненциальному закону Пуассоновского типа:

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

Распределения $N(E > \varepsilon)$ versus ε для облученного образца α -кварца ($\text{SiO}_2^{\text{amorphiz}}$, рис. 3, b), а также образцов v - SiO_2 до и после имплантации (рис. 3, c), построенные в полулוגарифмической шкале, представлены спадающими кривыми, которые не имеют линейных участков типа соотношения (1a) и не могут быть описаны какой-либо элементарной функцией. Однако, будучи построенными в $\log - \log$ -координатах, эти распределения показали лог-линейные зависимости:

$$\log_{10}(E > \varepsilon) \propto -b \log_{10}(\varepsilon), \quad (2a)$$

где b — наклон прямых отрезков.

Освобождаясь от логарифмов в соотношении (2a), получаем распределение энергий в импульсах МЛ в виде степенного закона:

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

4. Обсуждение

Экспоненциальный закон (1b), полученный для распределения энергии в импульсах МЛ при ударной нагрузке необлученного α -кварца (рис. 3, a), типичен для случайных событий, возникающих независимо друг от друга. Корреляционный радиус возмущения среды от созданного дефекта оказывается меньшим расстояния между потенциально „слабыми“ местами — нарушениями кристаллического порядка (если таковые имеются). В облученном кристалле $\text{SiO}_2^{\text{amorphiz}}$ ионами было создано множество разорванных связей, которые под нагрузкой взаимодействовали с образованием новых дефектов. Выход энергии происходил по степенному закону, характерному для кооперативных явлений (рис. 3, b).

В то же время распределение энергии в серии МЛ при ударной нагрузке необлученного стеклообразного v - SiO_2 также (в отличие от неимплантированного кристаллического кварца) следовало степенному закону (рис. 3, d). Причиной этого являются вариации относительного положения силоксановых колец относительно друг друга, которые создают распределение отклонений углов Si—O—Si от равновесной величины. Таким образом, вследствие структурной гетерогенности v - SiO_2 , в нем имеется распределение „слабых“ мест, взаимодействующих в силовом поле даже в необлученном материале.

Параметр b (наклон прямых) в степенных зависимостях характеризует относительный вклад „больших“ и „малых“ событий в общее распределение энергий. Чем ниже величина b , тем больше крупных событий дают вклад в распределение $N(E > \varepsilon)$ versus ε . Исходя из этого критерия, можно видеть, что эмиссия МЛ из аморфизованного кристалла (рис. 3, b) происходит с большим

выходом энергии, чем из облученного аморфного (стеклообразного) v - SiO_2 (рис. 3, d) как до, так и после имплантации последнего. В то же время вызванное имплантацией ионов увеличение плотности структурных дефектов в v - SiO_2 привело к перераспределению энергии в индуцированных ударом импульсах МЛ в пользу менее крупных событий (параметр b увеличился с 1.85 до 3.49 (рис. 3, d)).

Заключение

Методом фрактолюминесценции исследован процесс деградации кристаллической, и аморфной модификаций диоксида кремния при разрушении. Сравнялось поведение образцов до и после имплантации ионов Ag^+ , которые создавали в поверхностном слое множественные группы $[\equiv \text{Si}-\text{O}^-]$. Показано, что при ударном разрушении необлученных образцов образование первичных дефектов в кристаллическом кварце происходило случайным образом, т.е. вновь возникшие дефекты не влияли на новые разрывы связей. Накопление дефектов в „аморфизованном“ образце ($\text{SiO}_2^{\text{amorphiz}}$) с высокой концентрацией разорванных ионами связей происходило по кооперативному сценарию.

В стеклообразном (плавленом) кварце, вследствие его гетерогенности на уровне среднего порядка (неупорядоченной сетки силоксановых колец), накопление разрывов кремнекислородного каркаса происходило с взаимодействиями внутри ансамбля дефектов как до, так и после облучения.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Fischer, G. Götz, H. Karge. *PSS*, **76**, 249 (1983). DOI: org/10.1002/pssa.2210760211
- [2] L. Douillard, J.P. Duraud. *Nucl. Instrum. Meth. B*, **107**, 212 (1996). DOI.org/10.1016/0168-583X(95)01044-0
- [3] S. Gąsiorek, K.P. Lieb, P.K. Sahoo, Keinonen J. *Appl. Phys. B*, **93**, 245 (2008). DOI: 10.1007/s00340-008-3156-6
- [4] P.K. Gupta. *J. Non-Cryst. Solid.*, **195**, 158 (1996). DOI: org/10.1016/0022-3093(95)00502-1
- [5] D. Shamiryana, D.V. Likhachev. *Spectroscopic Ellipsometry of Ion-Implantation-Induced Damage*. In: *Ion Implantation*. Ed. M. Goorsky (InTech, Rijeka, Croatia, 2012), p. 89–104.
- [6] P.C. Basu, P. Labbé, D.J. Naus. *22nd Conf. on Structural Mechanics in Reactor Technology*, Division 6. San Francisco, USA, 2013.
- [7] Э.И. Пау, А.А. Татаринцев, Е.Ю. Зыкова, С.В. Зайцев. *ЖТФ*, **89**, 13 (2019). DOI: 10.21883/JTF.2019.08.47904.264-18
- [8] C.R. Fritzsche, W.R. Rothmund. *J. Electrochim. Soc.*, **119**, 1243 (1972).
- [9] И.П. Щербаков, А.Е. Чмель. *ФХС*, **46**, 509 (2020). DOI: 10.31857/S013266512005008X