

УДК 533.537

ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ Ba^{+} НА СОСТАВ И ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

© 2023 г. Д. А. Ташмухамедова^а, *, А. Н. Уроков^а, Г. Абдурахманов^б, Б. Е. Умирзаков^а

^аТашкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова,
Ташкент, 100095 Узбекистан

^бНациональный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Ташкент, 100174 Узбекистан

*e-mail: ftmet@mail.ru

Поступила в редакцию 17.01.2022 г.

После доработки 26.06.2022 г.

Принята к публикации 26.06.2022 г.

В работе с использованием методов оже-электронной спектроскопии, ультрафиолетовой фото-электронной спектроскопии и спектроскопией поглощения света исследовано влияние имплантации ионов Ba^{+} в силикатное стекло и последующего отжига на состав, плотность электронных состояний и параметры энергетических зон. Показано, что после ионной имплантации в ионно-легированном слое образуются нестехиометрические оксиды Si, Pb и Ba, а также несвязанные атомы этих же элементов. Вследствие этого происходит существенное изменение электронной структуры силикатного стекла, в частности, ширина запрещенной зоны уменьшается на ~2 эВ. После отжига при $T = 1000$ К в ионно-легированном слое исчезают (в пределах чувствительности оже-электронного спектрометра) несвязанные атомы Si, Pb, Ba и формируются стехиометрические оксиды типа SiO_2 , PbO и BaO .

Ключевые слова: силикатное стекло, ионная имплантация, доза ионов, спектроскопия, параметры зон, нанопленки, энергия фотонов, ионное травление, оже-спектр, профили распределения.

DOI: 10.31857/S1028096023030184, **EDN:** LGKNIT

ВВЕДЕНИЕ

подавляющее большинство силикатов являются хорошими электрическими изоляторами. Например, свинцовосиликатное стекло состава $2SiO_2 \cdot PbO$ имеет удельное сопротивление более 10^{16} Ом · см и ширину запрещенной зоны около 3.3 эВ [1]. После легирования оксидами переходных металлов (Cu, Fe, Mn, V, Ru и др.) удельное сопротивление силикатного стекла снижается до 10^{-2} – 10^{-3} Ом · см [2], коэффициент термоЭДС возрастает от ~10 до 1700 мкВ/К [3–7].

Отметим, что под легированием силикатного стекла подразумевают процесс, сходный с легированием полупроводников: синтезированное при температуре 1100–1500°C стекло в виде порошка смешивают в нужной пропорции с порошком легирующего оксида (лигатуры) и повторно спекают, но уже при температуре $T_f = 500$ – 950 °C. В настоящее время хорошо изучены состав и структура поверхности силикатных стекол следующего состава: 33 мас. % SiO_2 + 67 мас. % PbO (C71-K), 29 мас. % SiO_2 + 67 мас. % PbO + 4 мас. % BaO (Б34Е).

Интерес к исследованию легированных силикатных стекол, прежде всего, обусловлен применением их при создании пленочных резисторов и чипов в датчиках различных физических и химических воздействий [8–10].

В работе [11] представления о псевдощели и нанокристаллах использованы для объяснения механизма электропроводности силикатного стекла, легированного оксидами переходных металлов (толстопленочные резисторы). Псевдощель возникает между “потолком” валентной зоны стекла и примесной зоной, созданной диффузией атомов лигатуры в стекло при спекании. Нанокристаллы образуются в стекле в процессе его варки, претерпевают структурные превращения при высоких температурах и действуют как центры локализации носителей заряда. Достигнуто качественное соответствие модели с экспериментальной температурной зависимостью проводимости легированного стекла в интервале от 85 до 1100 К. Отметим, что легирование во всех случаях осуществляли в процессе синтеза силикатных стекол, и поэтому оно имело объемный характер.

Самые первые исследования механизма электропроводности толсто пленочных резисторов, основой которых являются силикатные стекла разных составов, выполняли на образцах с ионной имплантацией [12]. Было показано, что проводимость не ионная и обеспечена не прыжками электронов. Однако в дальнейшем все исследования легированных силикатных стекол [13–16] проводили на образцах, легированных совместным спеканием порошков силикатных стекол с частицами субмикронного размера и легирующего оксида металла при температурах около 1123 К. Все исследователи предполагали, что размягченное стекло только скрепляет частицы лигатуры, а проводимость осуществляется прыжками электронов между этими частицами (мотовская проводимость). Хотя в [17] и [18] было выяснено методом электронного микроскопического анализа, что атомы Ru из RuO_2 (основная лигатура) диффундируют в стекло на расстояние около 1 мкм, но этот факт не принимали во внимание при рассмотрении механизмов электропроводности легированного стекла. Только в [19] было показано, что в процессе спекания стекло и лигатура интенсивно взаимодействуют, в частности, происходит диффузия атомов лигатуры в стекло на расстояние, превышающее диаметр частиц стекла. Поэтому весь объем стекла легирован и становится проводящим. Однако в [19] состояние атомов лигатуры в легированных стеклах не изучено.

Настоящая работа посвящена влиянию имплантации ионов Ba^{+} с энергией $E_0 = 1$ кэВ при высоких дозах (при дозе насыщения $D = D_{sat} = 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) на элементный и химический состав, плотность электронных состояний валентной зоны и параметры энергетических состояний силикатных стекол приблизительного состава 33 мас. % SiO_2 + 67 мас. % PbO .

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Образцы силикатных стекол для экспериментов готовили из порошков с размером частиц 0.1–0.2 мкм, полученных измельчением в агатовых барабанах планетарной мельницы XQM-0.4A TENCAN. Шихта для варки стекла состояла из кварцевого песка марки ВС-050-1 ГОСТ 22551-2019 (для варки хрусталя), остальные оксиды химически чистые. Стекло состава $2SiO_2 \cdot PbO$ варили в платиновых тиглях при температуре 1770 ± 10 К в течение 1 ч, стекла других составов – при 1620 ± 10 К в течение 1 ч. Далее порошок стекла смешивали с органической связкой (10% раствор нитроцеллюлозы в α -терпентиоле). Полученную пасту через сетчатый трафарет наносили на керамическую подложку из 96% Al_2O_3 (М7), сушили при 420 ± 10 К в течение 1 ч и спекали при $1123 \pm$

± 1 К в течение 10 мин (общее время спекания 1 ч). После спекания на подложке образуется сплошной, однородный (проверено с помощью оптического микроскопа) слой стекла толщиной около 25 мкм с гладкой поверхностью и с характерным стеклянным блеском. Эта технология типичная для изготовления толсто пленочных резисторов с тем только отличием, что в последнем случае к порошку стекла добавляют легирующий оксид металла (часто RuO_2 или рутенаты висмута, свинца) с размерами частиц 0.3–0.5 мкм. Содержание легирующего оксида металла меняется от 5 до 60 мас. % в зависимости от требуемого удельного сопротивления образца. Распределение частиц порошков стекла и легирующего оксида по размерам определяли лазерным анализатором Photocor Mini с погрешностью 1%.

Импантацию проводили ионами Ba^{+} с энергиями от 0.5 до 5 кэВ при дозе насыщения $D = D_{sat} = (6–8) \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Источником бария служили таблетки титаната бария ($BaTi$). При нагревании кварцевой трубки, заполненной таблетками $BaTi$, образуются пары бария, часть которых, попадая на поверхность раскаленной вольфрамовой спирали, ионизируется. Основные исследования проводили при энергии ионов $E_0 = 1$ кэВ. При $E_0 \geq 2$ кэВ соединение BaO в ионно-имплантированном слое с хорошей стехиометрией не образовались.

Исследования проводили с использованием методов оже-электронной спектроскопии, фотоэлектронной спектроскопии и метода измерения интенсивности света, проходящего через образец. Энергию фотонов $h\nu$ изменяли в пределах 0.2–1.5 эВ ($\lambda \approx 6200–800$ нм). Профили распределения атомов по глубине d определяли методом оже-электронной спектроскопии в сочетании с послойным травлением поверхности ионами Ag^{+} с энергией $E_0 = 2$ кэВ под углом $5^{\circ}–10^{\circ}$ относительно поверхности образца. Концентрация компонентов силикатного стекла до и после ионной имплантации определяли с погрешностью 5–8 ат. %, а параметры энергетических зон ~ 0.1 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Перед ионной имплантацией силикатное стекло обезгаживали прогревом при $T = 1000$ К в течение 2–3 ч, при вакууме 10^{-6} Па. На рис. 1 приведены оже-спектр поверхности хорошо обезгаженного силикатного стекла и имплантированного ионами Ba^{+} с энергией $E_0 = 1$ кэВ при дозе $D = 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ до и после прогрева при $T = 1000$ К в течение 40 мин. Видно, что в спектре силикатного стекла в основном обнаружены интенсивные пики, соответствующие SiO_2 , PbO . Кроме этих элементов обнаружены малоинтенсивные пики Mn, Cu и

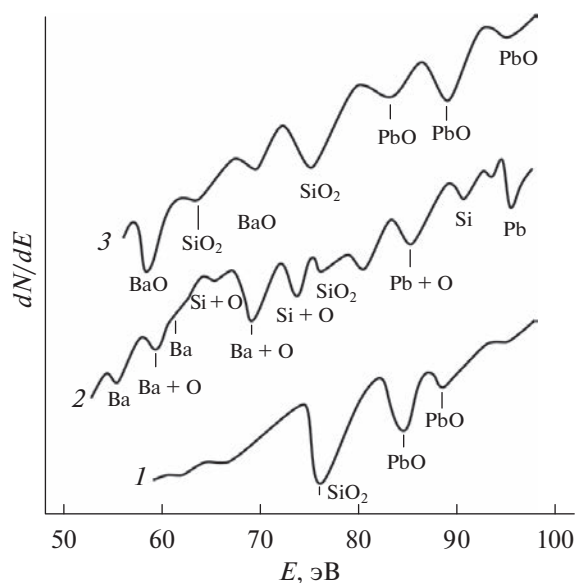


Рис. 1. Оже-спектры: хорошо обезгаженного силикатного стекла (1); силикатного стекла после имплантации ионами Ba^+ с $E_0 = 1$ кэВ при $D = 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (2); ионно-имплантированного силикатного стекла после прогрева при $T = 1000$ К (3).

Mg, общая концентрация этих элементов не превышает 2–3 ат. %, в расчетах они не учтены.

Оценочные концентрации оксидов SiO_2 , PbO на поверхности и в объеме приведены в табл. 1. Данные для объема получены из работы [1]. Видно, что концентрации оксидов на поверхности и в объеме заметно отличаются.

При бомбардировке ионами Ba^+ с энергией $E_0 = 1$ кэВ резко изменяется состав и структура поверхности (рис. 1, кривая 2). Концентрация Ba на поверхности составляет ~40–45 ат. %, основная часть из них (~80–85%) образуют соединения с кислородом, т.е. происходит резкое изменение состава поверхности. В частности, интенсивность оже-пигов, соответствующих SiO_2 и PbO , резко уменьшается, появляются пики, характерные для нестехиометрических соединений $\text{Pb}-\text{O}$, $\text{Si}-\text{O}$ и $\text{Ba}-\text{O}$, а также пики несвязанных атомов Pb, Si и Ba (табл. 2). После прогрева при $T = 1000$ К оже-пики, связанные с атомами Ba, Si и Pb, исчезают и появляются интенсивные пики SiO_2 , PbO и BaO . В табл. 2 приведены оценочные концентрации оксидов и свободных атомов до и после прогрева ионно-имплантированных силикатных стекол при оптимальной температуре ($T = 1000$ К). Из табл. 2 видно, что после прогрева ионно-имплантированного силикатного стекла поверхностная концентрация свободных атомов Si, Pb и Ba уменьшается до нуля. Концентрации оксидов SiO_2 и PbO заметно увеличиваются, а нестехиометрического соединения $\text{Ba}-\text{O}$ уменьшается на

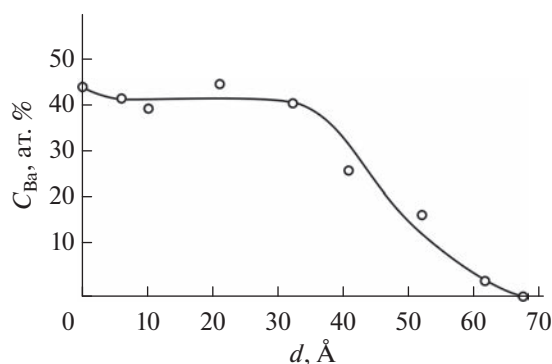


Рис. 2. Зависимость концентрации Ba от глубины образца для стекла, имплантированного ионами Ba^+ с $E_0 = 1$ кэВ при дозе $D = 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

8–10 мол. %. По-видимому, после прогрева происходит интенсивная десорбция Ba из ионно-имплантированных слоев толщиной ~25–30 Å. Эти слои состоят из оксидов SiO_2 , PbO , BaO с стехиометрическим составом, достаточно хорошим для применения в силикатных стеклах.

На рис. 2 приведены профили распределения общей концентрации атомов Ba (C_{Ba}) по глубине стекла. Видно, что концентрация бария до глубины 25–30 Å практически не меняется. Можно полагать, что в интервале $d = 0$ –30 Å концентрации и других элементов также не меняются. При $d \geq 30$ Å C_{Ba} резко уменьшается и при $d = 70$ Å приближается к нулю.

Была получена информация о плотности состояния валентных электронов “чистого” и ионно-имплантированного силикатных стекол. На рис. 3 приведены кривые энергетического распределения фотоэлектронов “чистого” и ионно-легированного (ионами с энергией $E_0 = 0.5$ кэВ, доза составляла $D = 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) силикатного стекла до и после прогрева при $T = 1000$ К, снятые при облучении фотонами с энергией 10.8 эВ. Для интерпретации особенностей (максимумов), наблюдаемых на спектрах, мы предварительно получали спектры фотоэлектронов для сравнительно толстых (толщиной больше 200 Å) пленок SiO_2 , PbO и BaO . В случае нелегированного стекла особенность, наблюдаемая при $E_{\text{св}} = -1$ эВ, мы приписываем к поверхностным состояниям.

Таблица 1. Содержание оксидов на поверхности и в объеме образца стекла

Объект	C, мас. %	
	SiO_2	PbO
На поверхности	39	61
В объеме [1]	33	67

Таблица 2. Содержание нестехиометрических оксидов и атомов Si, Pb и Ba (моль. %) на поверхности силикатного стекла, имплантированного ионами Ba^+ с энергией $E_0 = 1$ кэВ при $D = 6 \times 10^{16}$ см $^{-2}$, до и после прогрева при $T = 1000$ К

Объект	Si—O	Pb—O	Ba—O	Ba	Si	Pb
До прогрева	16	30	38	10	2	4
После прогрева	28SiO $_2$	43PbO	29BaO	0	0	0

Таблица 3. Зонно-энергетические параметры исследуемых образцов силикатного стекла: до обработки ионами, после облучения ионами Ba^+ с энергией $E_0 = 1$ кэВ и после прогрева стекла, имплантированного ионами бария, при $T = 1000$ К

Образец	Параметры зон, эВ		
	E_V , эВ	E_g , эВ	χ , эВ
До обработки	5.2	3.4	1.8
После облучения	4.35	1.45	2.9
После прогрева	4.7	3.1	1.6

Особенности при $E_{св} = -1.8$ и -5.2 эВ относятся к SiO $_2$, особенности при $E_{св} = -2.2$ и -3.3 эВ к PbO. После ионной имплантации положения основных максимумов изменяются и их интенсивности существенно уменьшаются, появляются новые особенности при $E_{св} = -0.3$ и -0.8 эВ, по-видимому обусловленные возбуждением электронов из атомов Ba и нестехиометрического оксида бария. Эти изменения связаны с разложением оксидов Pb и Si, формированием нестехиометрических

оксидов Pb, Ba и Si, а также наличием на поверхностных слоях несвязанных атомов Ba, Pb и Si. После прогрева ионно-имплантированного образца на спектре устанавливаются явно выраженные максимумы, характерные для BaO, SiO $_2$ и PbO. По спектру фотоэлектронов можно определить “потолок” валентной зоны E_V , относительно уровня вакуума, которая равна работе выхода Φ фотоэлектронов:

$$E_V = \Phi = h\nu - \Delta E, \quad (1)$$

где ΔE — ширина кривой энергетического спектра. Отметим, что исследования зависимости интенсивности проходящего света через образец позволяют определить основные параметры зон исследуемых материалов.

На рис. 4 приведена зависимость интенсивности I света, проходящего через образец, от энергии фотонов для этих систем. Во всех случаях [20, 21] сначала значение I с ростом $h\nu$ заметно не меняется. При достижении определенной энергии фотонов I резко уменьшается практически до нуля. Экстраполяция этой части кривой до оси $h\nu$ дает примерное значение ширины запрещенной зоны E_g . Зная величины Φ и E_g можно определить значения сродства к электрону χ по формуле:

$$\chi = E_C = \Phi - E_g. \quad (2)$$

В табл. 3 даны зонно-энергетические параметры исследуемых образцов. Видно, что после имплантации ионов Ba^+ все параметры энергетических зон существенно изменяются. В частности усредненное значение E_g уменьшается до ~ 2 эВ (~ 2.5 раза), что можно объяснить формированием нестехиометрических окислов Si—O, Pb—O, Ba—O и появлением в них несвязанных атомов Si, Pb и Ba. После прогрева этой системы при $T = 1000$ К фор-

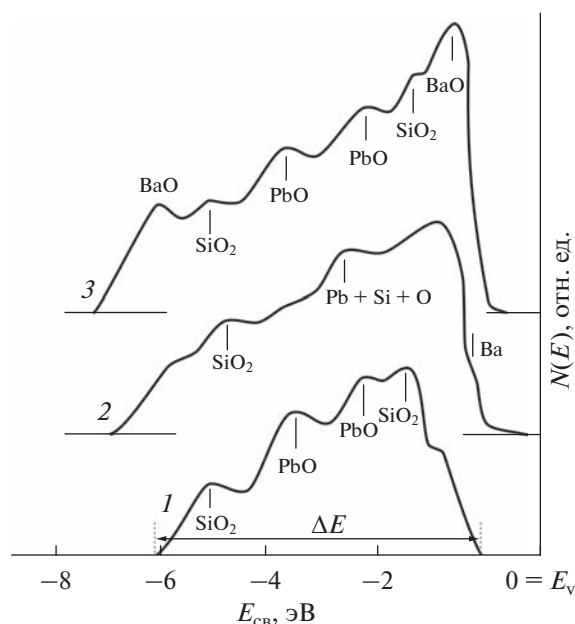


Рис. 3. Кривые энергетического распределения фотоэлектронов для: нелегированного стекла (1); стекла после имплантации ионов Ba^+ с $E_0 = 1$ кэВ при $D = 6 \times 10^{16}$ см $^{-2}$ (2); после прогрева ионно-имплантированного образца при $T = 1000$ К (3).

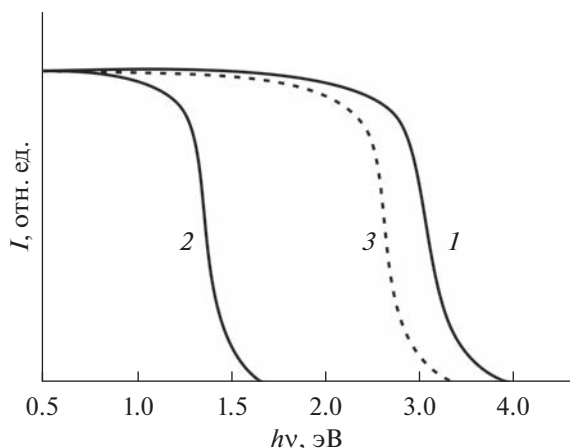


Рис. 4. Зависимость интенсивности проходящего света от энергии фотонов для: нелегированного стекла (1); стекла после имплантации ионов Ba^{+} с $E_0 = 1$ кэВ при $D = 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (2); после прогрева ионно-имплантированного образца при $T = 1000 \text{ K}$ (3).

мируются оксидная пленка, состоящая из стехиометрических окислов BaO , SiO_2 и PbO .

ВЫВОДЫ

Показано, что содержание оксидов на поверхности и объеме силикатного стекла приблизительного состава 33 мас. % SiO_2 + 67 мас. % PbO существенно отличаются. Определены оптимальные условия имплантации ионов Ba^{+} и последующего отжига для получения на поверхности силикатного стекла пленки нанометровой толщины, состоящей из оксидов Ba , Si и Pb . Определены плотности состояния валентных электронов и оценены параметры энергетических зон исследуемых образцов. В частности, показано, что ионная имплантация приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны E_g силикатных стекол в 2.5 раза. Выяснены основные механизмы изменения электронной структуры поверхности силикатных стекол в процессе ионной имплантации и последующего отжига.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abdurakhmanov G.* // New Insights into Physical Science V. 4. Chapter 6. Electrical Conduction in Doped Silicate Glasses (Thick Film Resistors). Hooghly-London: Book Publishers International, 2020. <https://www.doi.org/10.9734/bpi/nips/v4>
2. *Abdurakhmanov G., Abdurakhmanova N.G.* // Physica Status Solidi A. 2005. V. 202. P. 1799. <https://www.doi.org/10.1002/pssa.200420036>
3. *Zheng Y., Atkinson J., Sion R.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. V. 36. P. 1153. <https://www.doi.org/10.1088/0022-3727/36/9/314>
4. *Grimaldi C.* Printed Films. Chapter 5 / Ed. M. Prudenziati, J. Hormadaly. Cambridge: Woodhead Publishing, 2012..
5. *Moroz M.* Thick Film Systems for Challenging Applications / IMAPS SoCal'15 Technical Symposium. Santa Ana, CA, USA, 2015.
6. *Adachi K., Kuno H.* // American Ceram. Society. 2000. V. 83. № 10. P. 2441. <https://www.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01574.x>
7. *Murthy K.S.R.C.* // Int. J. Adv. Res. 2019. V. 7. № 4. P. 238. <https://www.doi.org/10.21474/IJAR01/8811>
8. *Bindu S., Suresh M.S.* // British J. Appl. Sci. Technol. 2015. V. 6. № 4. P. 342.
9. *Wen M., Guan X., Li H., Ou J.* // Physical A. 2020. V. 301. P. 111779 <https://www.doi.org/10.1016/j.sna.2019.111779>
10. *Абдурахманов Г., Шиманский В.И., Оксенгендлер Б.Л., Умирзаков Б.Е., Уроков А.Н.* // ЖТФ. 2021. Т. 91. Вып. 2. С. 281. <https://www.doi.org/10.21883/JTF.2021.02.50363.165-20>
11. *Sartain C.C., Ryden W.D., Lawson A.W.* // J. Non-Cryst. Solids. 1970. V. 5. № 1. P. 55. [https://www.doi.org/10.1016/0022-3093\(70\)90196-1](https://www.doi.org/10.1016/0022-3093(70)90196-1)
12. *Prudenziati M., Hormadali J.* // Printed Films. Material Science and Applications in Sensors, Electronics and Photonics. Cambridge-New Delhi: Woodhead Publishing, 2012.
13. *Гудаев О.А., Малиновский В.К.* // Физика твердого тела. 2002. Т. 44. Вып. 12. С. 2120.
14. *Zhao X.J., Zhao J.Y.* // Adv. Mater. Res. 2012. V. 472–475. P. 1514. <https://www.doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.472-475.1514>
15. *Flachbart K., Pavlík V., Tomašovičová N., Adkins C.J., Somora M., Leib J., Eska G.* // Physica Status Solidi B. 1998. V. 205. № 1. P. 399.
16. *MacDonald D.K.C.* Thermoelectricity. An Introduction to the Principles. Mineola, N.Y.: Dover Publications, Inc., 2006.
17. *Adachi K., Iida S., Hayashi K.* // J. Mater. Res. 1994. V. 9. № 7. P. 1668. <https://www.doi.org/10.1557/JMR.1994.1866>
18. *Abe O., Taketa Y.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1991. V. 24. P. 1163. <https://www.doi.org/10.1088/0022-3727/24/7/022>
19. *Abdurakhmanov G., Vakhidova G.S., Tursunov L.* // World J. Condensed Matter Phys. 2011. V. 1. № 1. P. 1. <https://www.doi.org/10.4236/wjcmp.2011.11001>
20. *Эргашов Е.С., Ташмухамедова Д.А., Раббимов Э.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 4. С. 38. <https://www.doi.org/10.7868/S0207352815040083>
21. *Эргашов Е.С., Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 4. С. 104. <https://www.doi.org/10.7868/S0207352817040084>

Influence of Implantation of Ions Ba⁺ on the Composition and Electronic Structure of Silicate Glasses

D. A. Tashmukhamedova^{1, *}, A. N. Urokov¹, G. Abdurakhmanov², B. E. Umirzakov¹

¹*Tashkent State Technical University named after Islam Karimov, Tashkent, 100095 Uzbekistan*

²*National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, Tashkent, 100174 Uzbekistan*

**e-mail: ftmet@mail.ru*

In this work, using the methods of Auger electron spectroscopy, ultraviolet photoelectron spectroscopy and light absorption spectroscopy, the influence of the implantation of Ba⁺ ions into silicate glass and subsequent annealing on the composition, density of electronic states and parameters of energy bands was investigated. It has been shown that nonstoichiometric oxides Si, Pb, and Ba, as well as unbound atoms of the same elements, are formed in the ion-implanted layer after ion implantation. As a result, there is a significant change in the electronic structure of silicate glass, in particular, the band gap decreases by ~2 eV. After annealing at $T = 1000$ K, unbound Si, Pb, and Ba atoms disappear in the ion-implanted layer (within the sensitivity of the Auger electron spectrometer) and stoichiometric oxides such as SiO₂, PbO, and BaO are formed.

Keywords: silicate glass, ion implantation, ion dose, spectroscopy, zone parameters, nanofilms, photon energy, ion etching, auger spectrum, distribution profiles.