

Sperrwirkung ionenimplantierter Glasoberflächen

Von Edgar Richter, Dresden

(Mitteilung aus dem Zentralinstitut für Kernforschung Rossendorf der Akademie der Wissenschaften der DDR)

(Eingegangen am 4. Juli 1984)

An handelsüblichem Objektträgerglas wurde der Einfluß der Ionenimplantation auf die Beweglichkeit der Natriumionen im Temperaturbereich 347 bis 404 °C untersucht. Die Ergebnisse zeigen, daß einige Elemente – besonders Arsen, Bor, Blei, Calcium oder Phosphor – die Natriumselbstdiffusion stark

hemmen können. Der Grad der Blockierung des Natriumtransports hängt ab von der Energie und der Dosis der eingeschossenen Ionenart. Durch Temperung bei Temperaturen > 400 °C wird die Diffusionshemmung weitestgehend abgebaut.

Barrier action of ion implanted glass surfaces

The effect of ion implantation on the mobility of sodium ions in a commercial microscope slide glass was investigated in the temperature range 347 to 404 °C. The results show that several elements, especially arsenic, boron, lead, calcium or phosphorus

strongly restrict sodium ion self diffusion. The degree of blocking depends on the energy and the dosage of the implanted ion. Heat treatment at > 400 °C largely reduces the blocking effect.

Effet barrière des surfaces de verre implantées d'ions

On étudie l'influence de l'implantation d'ions sur la mobilité des ions sodium entre 347 et 404 °C sur une lame porte-objet en verre du commerce. Les résultats montrent que quelques éléments – en particulier l'arsenic, le bore, le plomb, le calcium ou le phosphore – peuvent freiner fortement l'autodiffusion du sodium.

Le degré de blocage du transport de sodium dépend de l'énergie et de la dose du type d'ions implantés. Le ralentissement de la diffusion est fortement réduit par recuit à des températures égales ou supérieures à 400 °C.

1. Einführung

Durch Ionenimplantation lassen sich die oberflächensensitiven Eigenschaften eines Festkörpers signifikant verändern. Stand der Technik ist heute die gezielte Dotierung von Halbleitermaterialien. Bei Metallen kann man die mechanischen Eigenschaften, die wesentlich durch die Oberfläche geprägt werden – Reibung, Ermüdung, Verschleiß –, und das Korrosionsverhalten durch Implantation von Metallionen bedeutend verbessern [1]. Erste praktische Anwendungen zeichnen sich ab [2]. Über Ionenimplantationsexperimente in Gläser wurde bislang nur selten berichtet. Arnold [3] faßte die derzeit vorliegenden Untersuchungsergebnisse zur Veränderung des Brechungsindex, der Dichte, der Oberflächenhärte, der Ätzrate sowie des Kristallisationsverhaltens verschiedener Gläser nach Implantation von Edelgas-, Wasserstoff-, Sauerstoff- und Borionen zusammen. Wang u. a. [4] fanden nach Stickstoffimplantation in Silicatglas eine Zunahme der gemessenen Mikrohärtigkeit mit steigender Implantationsdosis bis etwa $3 \cdot 10^{17} \text{ N}^+ \text{ cm}^{-2}$. Sie nahmen an, daß sich im Oberflächenbereich der implantierten Gläser N–O–Si- bzw. N–O–Si–B-Komplexe bilden, die die höhere Oberflächenhärte verursachen. Chinellato u. a. [5] untersuchten den Einfluß der Argonionenimplantation bei 50 keV Implantationsenergie auf den Natriumgehalt in der implantierten Oberfläche und auf die Bruchfestigkeit an einem Kalk–Natronflachglas. Sie fanden mit steigender Argondosis ein

Absinken der Natriumkonzentration in der Glasoberfläche. Bei geringen Argondosen stieg der Reißwiderstand. Die mechanische Festigkeit korrelierte mit der chemischen Beständigkeit. Rauschenbach [6] nutzte die Edelgasimplantation zur Dekoration von Mikrodefekten in der Glasoberfläche. Untersuchungen zum Einfluß der Ionenimplantation auf die Alkaliionenbeweglichkeit im Glas sind bislang nicht veröffentlicht worden. Im folgenden wird über erste Experimente zur Hemmung der Natriumeindiffusion in ionenimplantiertes Objektträgerglas berichtet.

2. Experimentelles

Die Untersuchungen wurden an handelsüblichem Objektträgerglas (OT-Glas) der folgenden chemischen Zusammensetzung (Massengehalt in %) durchgeführt: 71,9 SiO₂; 14,5 Na₂O; 6,6 CaO; 4,7 MgO; 0,55 Al₂O₃ und 0,5 K₂O. Die Abmessungen der Probekörper betragen (15 × 15 × 1) mm³.

In die gut gereinigten Probekörper wurden in einem Massenseparator bei etwa 10⁻³ Pa verschiedene einfach positiv geladene Ionen mit Energien zwischen 50 und 330 keV implantiert. Die Eindringtiefe der Ionen in das Glas ist bei konstanter Glaszusammensetzung abhängig von ihrer Masse und ihrer Energie. Sie lag in jedem Fall unter 1 µm.

Auf die implantierte Seite der Proben wurden jeweils etwas 10⁴ Bq des radioaktiven Isotops ²²Na (Halbwertszeit: 2,6 a) aufgebracht und vorsichtig

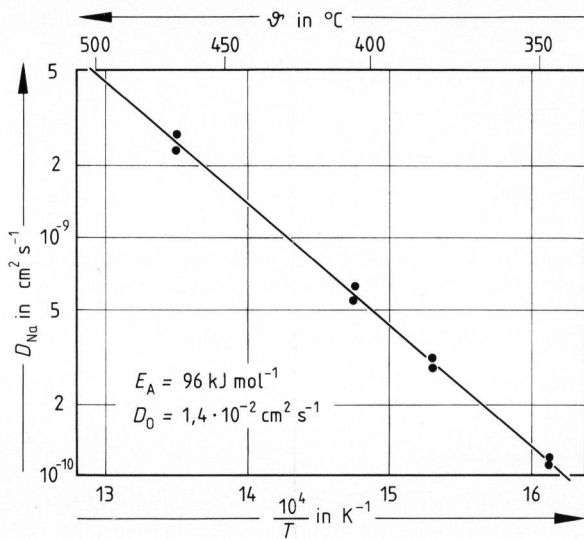


Bild 1. Natriumdifusionsprofile in Abhängigkeit von der Diffusionstemperatur bei nichtimplantiertem OT-Glas.

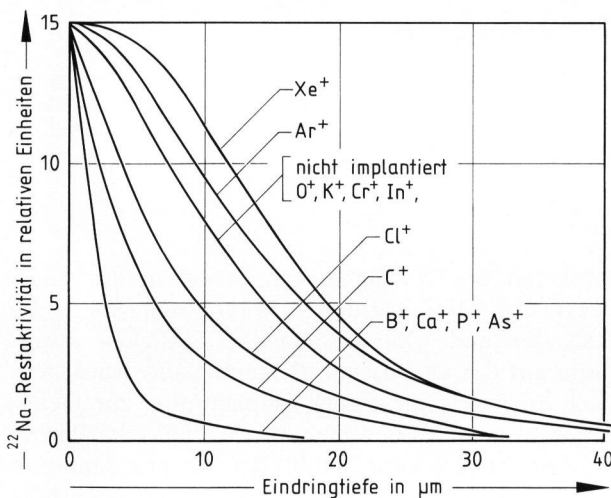


Bild 2. Natriumdifusionsprofile nach Implantation verschiedener Ionen in OT-Glas. Diffusionszeit: 3 h; Diffusionstemperatur: 347 °C; Implantationsdosis: $5 \cdot 10^{17}$ Ionen cm^{-2} ; Energie: 330 keV.

eingedunstet. Anschließend wurden die Proben in Sandwich-Technik in einem Diffusionsofen mit ± 1 K Temperaturkonstanz getempert. Die Messung des Konzentrationsprofils des eindiffundierten ^{22}Na erfolgte nach dem hierfür gebräuchlichen Restaktivitätsverfahren nach Frischat [7]. Die experimentellen Details wurden bereits ausführlich in [8] beschrieben. Die Berechnung des Natriumselfdiffusionskoeffizienten D_{Na} aus dem gemessenen ^{22}Na -Diffusionsprofil erfolgte gemäß

$$I/I_0 = 1 - \text{erf}(x/2\sqrt{Dt}). \quad (1)$$

Hierbei bedeuten: x = Ortskoordinate in Diffusionsrichtung, t = Diffusionszeit, I = Restaktivität bei $x = x$ und $t = t$, I_0 = Restaktivität bei $x = 0$ und $t = 0$.

3. Ergebnisse und Diskussion

Um Aussagen über den Einfluß der Implantation ausgewählter Ionen auf die Natriumselfdiffusion machen zu können, wurde zunächst die Selbstdiffusion der Natriumionen bei unbehandeltem OT-Glas untersucht. Dazu wurden für vier verschiedene Temperaturen im Intervall von 347 bis 468 °C die ^{22}Na -Diffusionsprofile experimentell ermittelt und mit Gleichung (1) nach D_{Na} ausgewertet. Die errechneten D_{Na} -Werte sind in Bild 1 gegen die reziproke absolute Diffusionstemperatur aufgetragen. Man erhält erwartungsgemäß eine Gerade, aus der mit Hilfe eines Arrhenius-Ansatzes $D_{\text{Na}} = D_0 \exp(-E_A/RT)$ die Aktivierungsenergie E_A und der Frequenzfaktor D_0 der Natriumselfdiffusion berechnet werden können (R = allgemeine Gaskonstante). Mit $E_A = (96 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $D_0 = (1,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ wurden für Kalk-Natronglas übliche Werte erhalten. In Bild 2 sind ^{22}Na -Diffusionsprofile dargestellt, die nach einer Diffusionszeit von 3 h bei 347 °C an OT-Glasproben erhalten wurden, in die jeweils verschiedene Ionen einer Dosis von $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ und einer Energie von 330 keV implantiert wurden. Die Auswahl der implantierten Spezies erfolgte willkürlich. Die Dosis von $5 \cdot 10^{17}$ Ionen cm^{-2} wurde gewählt, um in den implantierten Oberflächenbereich stöchiometrische Mengen der jeweiligen Ionenart einzubringen, was zu merklichen Änderungen der chemischen Zusammensetzung im Bereich der Eindringtiefe der implantierten Ionen führt. Bild 2 zeigt, daß eine Reihe von Ionen (O^+ , K^+ , Cr^+ , In^+) unter den angegebenen Bedingungen keinen Einfluß auf die Natriumselfdiffusion ausübt. Eine leichte Behinderung der Natriumdifusion findet man nach Implantation von C^+ oder Cl^+ , während nach Implantation von As^+ , B^+ , Ca^+ , P^+ oder Pb^+ die Beweglichkeit der Natriumionen stark gehemmt wird. Der Einschub der Edelgasionen Ar^+ und Xe^+ führt zu einer geringen Beschleunigung der Natriumdifusion. Die implantierten Edelgase gehen keine chemische Verbindung mit der Glasmatrix ein, die zu einer Blockierung der Diffusionswege der Natriumionen führen könnte. Sie werden in Fehlstellen, Mikrodefekte u. ä., die sich im Oberflächenbereich des Glases befinden, eingebaut [6] und bilden kein Hindernis für die Wanderung der Natriumionen. Durch die im Eindringbereich der Edelgasionen erzeugten Strahlenschäden kommt es dort zu einer Beschleunigung der eindiffundierenden Natriumionen, so daß insgesamt etwas größere Diffusionstiefen erreicht werden als bei einer ungestörten Glasmatrix. Eine mathematische Behandlung der strahleninduzierten Beschleunigung der Diffusion nach Ionenimplantation wurde kürzlich von Miotello u. a. [9] vorgeschlagen.

Wie Untersuchungen zum Kalium/Natrium-Ionenaustausch zwischen Silicatglas und einer KNO_3 -Schmelze [10 bis 12] zeigten, behindert eine

Reihe von zweiwertigen kationischen Verunreinigungen des KNO_3 – besonders Calcium-, Cadmium- und Bleiionen – bereits in sehr geringen Konzentrationen (Stoffmengengehalt etwa 10^{-2} %) die Alkaliionendiffusion. Mit Hilfe eines modifizierten Selektivitätsmodells konnte die Blockierung des K/Na-Austauschs durch diese Ionen thermodynamisch erklärt werden [12]. Auf die Sperrwirkung ionenimplantierter Glasoberflächen läßt sich dieses Modell nicht anwenden, da in den implantierten Bereichen kein thermodynamisches Gleichgewicht vorliegt. Das mit hoher Energie ins Glasnetzwerk eingeschossene Ion verliert auf dem ersten Teil seines Weges durch elektronische Wechselwirkung mit der Glasmatrix an Energie. Mit sinkender Energie des eindringenden Ions nimmt die Zahl der Stoßprozesse längs des Weges ständig zu. Die gestoßenen Glasbausteine sind ihrerseits Ausgangspunkt für weitere Stoßvorgänge. Es bildet sich in einer Tiefe von einigen Hundert Nanometern eine Verlagerungskaskade oder ein Spike aus, der nach etwa 10^{-12} bis 10^{-10} s kollabiert. Das eingedrungene Ion hat durch die Wechselwirkung mit den Glasbestandteilen am Ende seines Weges nur noch thermische Energie, kommt zur Ruhe und wird in das Glasnetzwerk eingebaut. In Bild 3 sind die ablaufenden Vorgänge schematisch dargestellt. Der Einbau des implantierten Ions erfolgt in der angeregten Spikeregion nach energetischen Gesichtspunkten. Durch die schnelle Abkühlung werden dabei relativ energiereiche Zustände eingefroren, die nach thermischer Aktivierung in der Regel ausheilen. Bei kristallinen Stoffen wurde gefunden, daß durch die Implantation bevorzugt Hochtemperatur- und Hochdruckphasen entstehen, die nach Aktivierung entsprechend der Ostwaldschen Stufenregel in die bei Raumtemperatur thermodynamisch stabilen Phasen übergehen [13].

Der Einbau der implantierten Ionen in die amorphe Glasstruktur wird recht unterschiedlich erfolgen. Interessant ist es, daß nach Implantation einmal die von den Ionenaustauschexperimenten her bekannten Blockierungselemente Calcium und Blei die Diffusion des Natriums stark hemmen, zum anderen auch die typischen Netzwerkbildner wie Bor, Phosphor oder Arsen eine deutliche Blockierung bewirken. Man kann daraus schließen, daß strukturelle Aspekte für die Blockierung ausschlaggebend sein werden und Druckspannungen, die bekanntlich zu einer Diffusionshemmung führen [14] und nach einem zwangsweisen Einbau von Fremdatomen in eine vorhandene Struktur auftreten dürften, von untergeordneter Bedeutung sind. Wahrscheinlich werden die durch die Implantation verursachten Spannungen von der amorphen Matrix schneller abgebaut als dies bei kristallinen Verbindungen der Fall ist. Der Grad der Blockierung ist abhängig von der Konzentration der implantierten Fremdionen in der sich in der Glasoberfläche ausbildenden Sperrschicht für die Natriumeindiffusion.

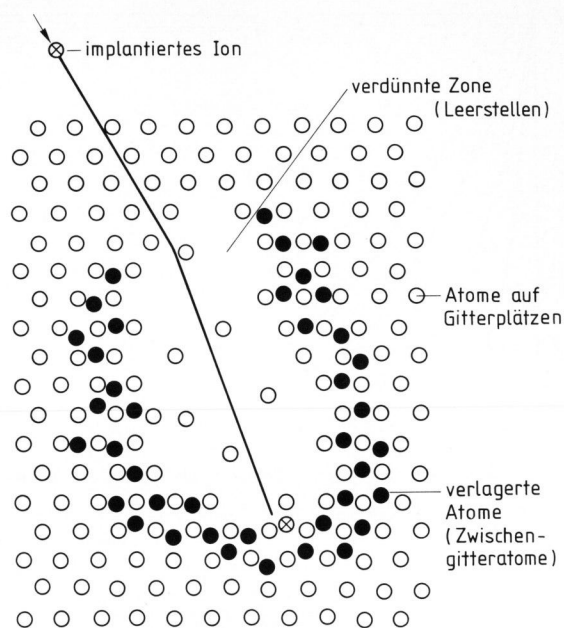


Bild 3. Schematische Darstellung eines Implantationsspikes.

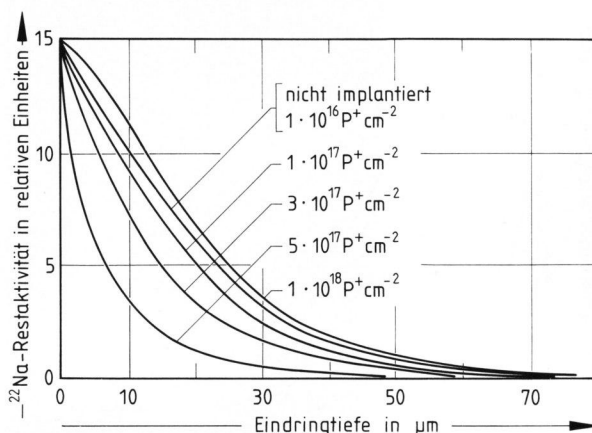


Bild 4. Natriumdiffusionsprofile nach Implantation unterschiedlicher Dosen an Phosphorionen in OT-Glas. Diffusionszeit: 3 h; Diffusionstemperatur: 381 °C; Energie: 50 keV.

In Bild 4 ist für die Implantation von Phosphorionen bei der Implantationsenergie von 330 keV diese Konzentrationsabhängigkeit ausgewiesen. Eine Blockierung wird erst merklich bei Implantationsdosen $> 10^{16} P^+ cm^{-2}$ beobachtet. Sie durchläuft ein Maximum bei etwa $5 \cdot 10^{17} P^+ cm^{-2}$. Implantiert man mehr als $10^{18} P^+ cm^{-2}$, so wird die Natriumeinwanderung gegenüber unimplantiertem Material etwas beschleunigt. Analoge Ergebnisse wurden auch nach Bor-, Calcium-, Blei- oder Arsenimplantation erhalten. Man kann daraus schlußfolgern, daß hierbei zwei gegenläufige Prozesse wirken, die in Abhängigkeit von der implantierten Dosis die Natriumdiffusion unterschiedlich beeinflussen. Bei geringeren Dosen ($< 5 \cdot 10^{17}$ Ionen cm^{-2}) überwiegt der Aufbau der diffusionshemmenden Strukturen im Eindringbereich der implantierten Ionen, während bei höheren Dosen die Erzeugung von Strahlenschäden, die – wie

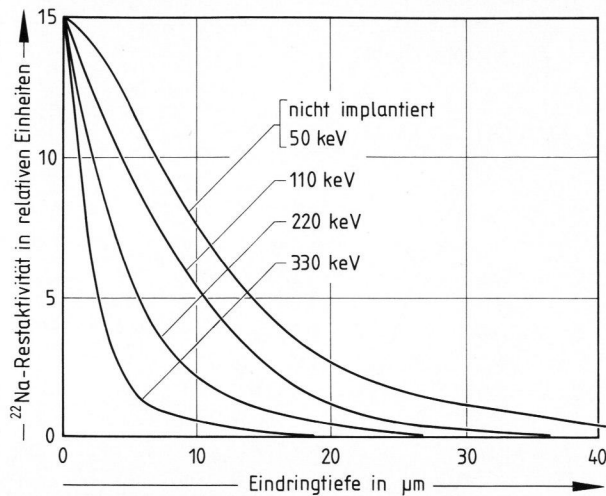


Bild 5. Natriumdifusionsprofile nach Implantation von $5 \cdot 10^{17} \text{P}^+ \text{cm}^{-2}$ in OT-Glas für verschiedene Implantationsenergien. Diffusionszeit: 3 h; Diffusionstemperatur: 347°C .

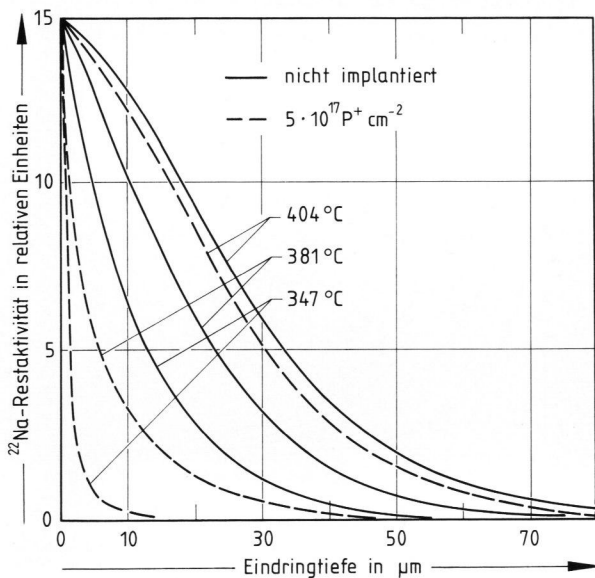


Bild 6. Natriumdifusionsprofile nach Implantation von $5 \cdot 10^{17} \text{P}^+ \text{cm}^{-2}$ in OT-Glas für verschiedene Diffusionstemperaturen. Diffusionszeit: 3 h; Energie: 330 keV.

bereits bei der Edelgasimplantation erwähnt – zu einer Beschleunigung der Diffusion führen, immer stärker ins Gewicht fällt. Den gleichen Trend findet man auch bei der Veränderung der mechanischen und chemischen Eigenschaften von Metallen durch Ionenimplantation [13].

Variiert man die Energie der implantierten Ionen, findet man im untersuchten Energiebereich von 50 bis 330 keV mit steigender Implantationsenergie ein Ansteigen der Blockierungswirkung der Phosphorionen, wobei für 50 keV noch kein Unterschied zum nichtimplantierten Glas festgestellt werden konnte (Bild 5). Eine mögliche Erklärung wäre darin zu sehen, daß bei 50 keV nur in einer Tiefe von etwa 100 nm die diffusionshemmende Sperrschicht aufgebaut wird. Die in der Glasoberfläche vorhan-

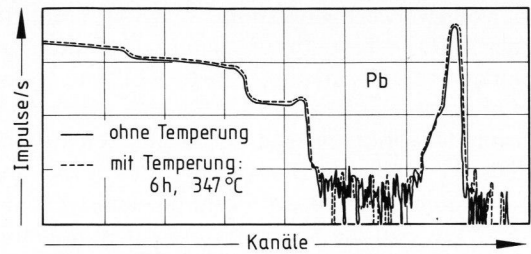


Bild 7. RBS-Spektren für Pb^+ -implantiertes OT-Glas mit und ohne nachträgliche Temperaturbehandlung.

denen Mikrodefekte reichen tiefer, so daß die Natriumionen beim durchgeführten Experiment entlang dieser Mikrodefekte relativ ungehindert einwandern können. Mit steigender Eindringtiefe der implantierten Ionen – bedingt durch die höhere Implantationsenergie – verlagert sich die Sperrzone weiter ins Glasinnere. Der Einfluß der Oberflächen-defekte wird geringer, die Diffusionshemmung stärker wirksam. Nach Implantation von Bor-, Arsen-, Calcium- und Bleiionen wurden wiederum gleichartige Ergebnisse erzielt.

Alle bisherigen Diffusionsexperimente nach Ionenimplantation wurden bei 347°C durchgeführt. In Bild 6 sind die ^{22}Na -Diffusionsprofile nach einer Diffusionszeit von 3 h für unbehandeltes und für OT-Glas, das mit $5 \cdot 10^{17} \text{P}^+ \text{cm}^{-2}$ der Energie 330 keV implantiert wurde, bei Diffusionstemperaturen von 347, 381 und 404°C dargestellt. Mit steigender Diffusionstemperatur wird die Blockierung der Natriumionen durch den implantierten Phosphor geringer. Man kann als Ursache dafür thermisch stimulierte Ausheilreaktionen in dem implantierten Glas annehmen, die zum Abbau der Sperrzone für den Natriumtransport führen. Dabei erfolgt der Abbau des implantierten Fremdionenprofils wesentlich langsamer als die Aufhebung der Diffusionshemmung, wie durch Rutherford-Rückstreuungsmessungen an bleiimplantiertem OT-Glas (Bild 7) nachgewiesen werden konnte. Entscheidend sind strukturelle Veränderungen im Bereich des eingeschossenen Fremdionenprofils. Variiert man bei der Diffusionstemperatur von 347°C die Temperatur der Proben für die Eindiffusion von ^{22}Na , so findet man, daß durch die einsetzende Ausheilung der diffusionshemmenden Strukturen die Konsistenzbedingung nicht mehr gegeben ist. Die Randbedingung für die Anwendung von Gleichung (1) ist nicht erfüllt. Daher wurde auf eine Berechnung von D_{Na} aus den nach Implantation gemessenen ^{22}Na -Diffusionsprofilen verzichtet.

4. Zusammenfassung

An einem handelsüblichen Objektträgerglas wurde der Einfluß der Implantation willkürlich ausgewählter Ionen auf das Diffusionsverhalten der Natriumionen untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß

sich die implantierten Ionen hinsichtlich ihres Einflusses auf die Natriumselbstdiffusion in drei Gruppen einteilen lassen:

- a) Durch die Implantation der inerten Edelgasionen wird die Diffusion als Folge der erzeugten Strahlenschäden in der Glasmatrix geringfügig beschleunigt;
- b) es tritt eine z. T. sehr starke Hemmung der Natriumtransportprozesse ein, beispielsweise nach Implantation von As^+ , B^+ , Ca^+ , P^+ ;
- c) eine Anzahl implantierter Ionen beeinflusst das Natriumdifusionsverhalten überhaupt nicht (z. B. N^+ , O^+ , Cr^+).

Die diffusionshemmende Wirkung der unter b) aufgeführten implantierten Ionen tritt erst dann

merklich auf, wenn deren Eindringtiefe die Wirkungstiefe der Oberflächendefekte übersteigt. Dazu muß die Energie der implantierten Ionen ≥ 100 keV sein. Weiterhin müssen im Bereich der Eindringtiefe der implantierten Ionen stöchiometrische Mengen, d. h. Implantationsdosen $> 10^{17}$ Ionen cm^{-2} , vorliegen, um eine wirksame Sperrzone für die Natriumionen aufzubauen. Mit steigender Implantationsdosis nimmt die Blockierungswirkung zu. Implantiert man mehr als $6 \cdot 10^{17}$ Ionen cm^{-2} , werden die durch den Ionenbeschuß im Glas erzeugten Strahlenschäden bestimmend; die Hemmwirkung nimmt ab. Die durch die Implantation im Glas aufgebauten diffusionshemmenden Strukturen heilen durch Temperung aus. Ihre blockierende Wirkung auf die Natriumdifusion wird dabei aufgehoben.

5. Literatur

- [1] Hirvonen, J. K.; Preece, C. M.: Ion implantation metallurgy. New York: AIME 1980.
- [2] Dearnaley, G.: Applications of ion implantation in metals. *Thin Solid Films* **107** (1983) S. 315–326.
- [3] Arnold, G.: Ion implantation effects in glass. *Radiat. Eff.* **65** (1982) S. 17–30.
- [4] Wang, C.; Tao, Y.; Wang, S.: Effects of nitrogen ion-implantation on silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **52** (1982) S. 589–603.
- [5] Chinellato, V.; Gottardi, V.; LoRusso, S. u. a.: Optical, chemical and mechanical modifications induced by ion implantation on glass surfaces. *Radiat. Eff.* **65** (1982) S. 31–39.
- [6] Rauschenbach, B.; Hinz, W.: Edelgasionen-Implantation und Mikrobüschchenbildung in oberflächennahen Schichten des Glases. *Silikattechnik* **27** (1976) S. 406–408. [Ref. *Glastech. Ber.* **51** (1978) 78R1961.]
- [7] Frischat, G. H.; Oel, H. J.: Eine Restaktivitätsmethode zur Bestimmung von Selbstdiffusionskoeffizienten in Festkörpern. *Z. Angew. Phys.* **20** (1966) S. 195–201.
- [8] Kolitsch, A.; Küchler, R.; Richter, E. u. a.: Tracerdiffusion in Natriumsilikatgläsern. T. 1//Untersuchungen zur Natriumselbstdiffusion. *Silikattechnik* **29** (1978) S. 302–304. [Ref. *Glastech. Ber.* **53** (1980) 80R0832.]
- [9] Miotello, A.; Mazzoldi, P.: Enhanced diffusion processes during ion implantation: a numerical analysis. *J. Appl. Phys.* **54** (1983) S. 4235–4237.
- [10] Frischat, G. H.: Sperrwirkung ionenausgetauschter Glasoberflächen. *Glastech. Ber.* **44** (1971) Nr. 3, S. 113–118.
- [11] Müller, W.; Hähnert, M.; Wihsmann, F. G.: Der Einfluß von geringen Konzentrationen zweiwertiger Kationen in der Kaliumnitratschmelze auf den K/Na-Austausch an Natriumalumosilikatgläsern. In: XI. Internat. Glaskongreß, Prag 1977. *Sammelbd. III.* S. 229–239.
- [12] Kolitsch, A.; Rauschenbach, B.; Richter, E.: Zur Blockierung des Ionenaustauschs monovalenter Kationen durch divalente Kationen an Glasoberflächen. *Z. Phys. Chem.* **263** (1982) S. 877–887.
- [13] Dienel, G.; Hochmuth, K.; Kolitsch, A. u. a.: Veränderungen der mechanischen Eigenschaften an Metalloberflächen durch Ionenimplantation. *ZfW Dresden, Rep. Nr. 24.* 1982. S. 38–49.
- [14] Richter, E.: Zum Kalium-Natrium-Ionenaustausch von Natrium-Alumosilikat- und Natrium-Calciumsilikatgläsern mit Salzsäure. *ZfK Rossendorf, Rep. Nr. 506.* 1983.