ВЛИЯНИЕ «ГОРЯЧИХ» УСЛОВИЙ ИМПЛАНТАЦИИ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА НА ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ ZnSe В СЛОЯХ SiO_2

М.А. Моховиков[1)], Ф.Ф. Комаров[1)], О.В. Мильчанин[1)],
И.Н. Пархоменко[2)], Л.А. Власукова[2)], E. Wendler[3)]

[1)]*Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем имени Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь, M.Mohovikov@gmail.com*

[2)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь*

[3)]*Университет имени Ф. Шиллера, Йена, Германия*

В работе продемонстрирована возможность формирования в слоях SiO_2 наноразмерных кластеров ZnSe как сразу после имплантации в «горячих» (550°C) условиях, так и после высокотемпературного отжига (1000ºC, 3 мин в атмосфере аргона). Установлено, что использование «горячих» условий имплантации приводит к формированию мелких (2-15 нм) нанокластеров уже сразу после имплантации ионов цинка и селена. В результате последующей термообработки происходит структурная перестройка и увеличение размеров кластеров (до 80 нм). Методом комбинационного рассеяния света регистрируется полоса при 251-256 $см^{-1}$, обусловленная рассеянием на продольном оптическом фононе (LO мода) кристаллического ZnSe.

Введение

Большой интерес вызывают исследования в области создания новых светоизлучающих элементов и приборных структур на основе кремниевой технологии. Кремний является непрямозонным полупроводником, и, вследствие этого, имеет низкую квантовую эффективность межзонной излучательной рекомбинации. Поэтому, в настоящее время, для создания основанных на кремниевой технологии светоизлучающих структур, используются различные методы и подходы: создание сверхрешеток Si/SiO_2 [1], формирование структур кремний/германий [2], кремниевых или германиевых нанопреципитатов в SiO_2 [3,4], формирование нанокристаллов соединений A^3B^5 в кремнии [5], а также соединений A^2B^6 в SiO_2 [6]. Большой интерес научных групп привлекли A^2B^6-соединения на основе халькогенидов, таких как ZnS, CdSe, CdTe, ZnSe, которые являются прямозонными полупроводниками. Селенид цинка (ZnSe) представляет интерес как перспективный люминесцентный материал для создания различных элементов оптоэлектроники используемых в видимом и ИК диапазонах спектра, а также в оптической и лазерной CO_2 оптике [7].

В данной работе для формирования наноразмерных включений селенида цинка в диоксиде кремния использовался метод ионно-лучевого синтеза. Предполагалось, что применение высокодозной имплантации ионов цинка и селена в комбинации с последующей термообработкой позволит синтезировать протяженные слои нанокластеров ZnSe в матрице SiO_2.

Экспериментальные условия

На основании компьютерного моделирования (SRIM-2010) были выбраны режимы (с целью создания сравнимой концентрации атомов цинка и селена на заданной глубине в слое SiO_2) и проведена двойная имплантация ионов в последовательности Zn↓ (150 кэВ, $4\cdot10^{16}$ $см^{-2}$) + Se↓ (170 кэВ, $4\cdot10^{16}$ $см^{-2}$) в структуру SiO_2(600 нм)/Si. Для части образцов порядок имплантации был изменен: Se↓ + Zn↓. Для всех образцов имплантация проводилась при повышенной до 550°C температуре – «горячие» условия. После имплантации образцы отжигались при 1000ºC в течение 3 минут в атмосфере аргона.

Структурно-фазовые характеристики образцов исследовались с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в геометрии поперечного сечения и комбинационного рассеяния света (КРС).

Результаты исследований

На рисунке 1 представлены ПЭМ-микрофотография (рис. 1А) поперечного сечения и спектр КРС (рис. 1Б) слоя SiO_2 сразу после имплантации примеси в последовательности Zn↓+Se↓. Под свободной от выделений приповерхностной (толщиной 20-40 нм) области оксида расположен протяженный слой (40-190 нм от поверхности), содержащий большое количество мелких кластеров размером от 2 до 15 нм. В центре этого слоя (область R_p ~100 нм) кластеры более крупные, размеры их составляют 8-15 нм. Похожая картина наблюдалась в нашей работе [8], где при имплантации ионов цинка в слои диоксида кремния в области большей концентрации примеси формировались более крупные кластеры. В спектре КРС выделяются 2 пика. Интенсивная узкая полоса при ~300 $см^{-1}$ соответствует хорошо известной полосе КРС второго порядка (2TA) от кремниевой подложки. Второй пик с максимумом при 251-256 $см^{-1}$ соответствует рассеянию на продольном оптическом фононе (LO-мода) в кристаллическом ZnSe [9]. Таким образом, уже после имплантации ионов цинка и селена при температуре подложки 550 С происходит формирование фазы ZnSe, выпадающей в матрице диоксида кремния в виде мелких нанопреципитатов, которые и регистрируются на ПЭМ-снимках.

Похожая ситуация наблюдается и в образцах с другой последовательностью (Se↓ + Zn↓) введения примеси в SiO_2 при тех же «горячих» условиях имплантации (рис. 2). В этом случае толщина слоя, содержащего мелкие (от 2 нм и больше)

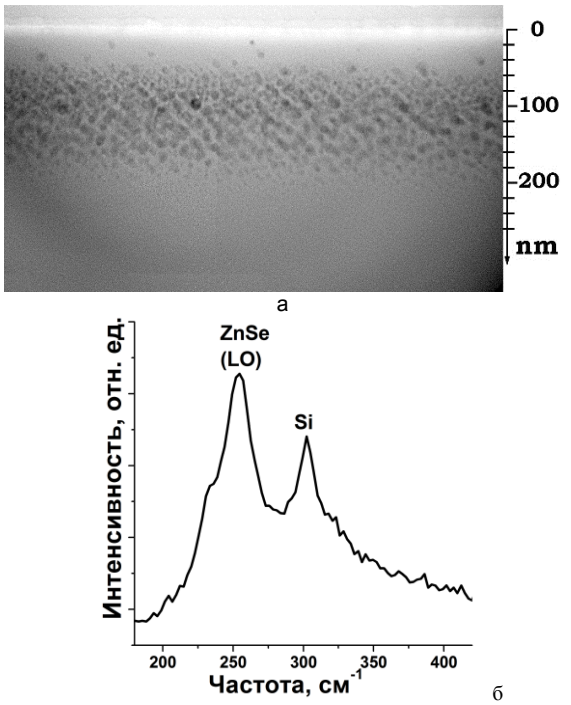

Рис. 1. ПЭМ-микрофотография поперечного сечения (А) и спектр КРС (Б) после «горячей» имплантации примеси в последовательности Zn↓+Se↓ в слой SiO_2

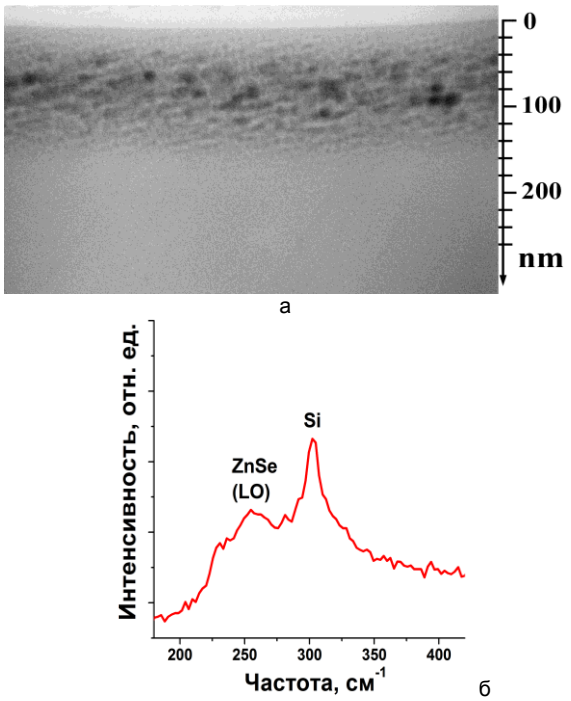

Рис. 2. ПЭМ-микрофотография поперечного сечения (А) и спектр КРС (Б) после «горячей» имплантации примеси в последовательности Se↓ + Zn↓ в слой SiO_2

нанокластеры, заметно меньше (слой залегает на глубине порядка 20-140 нм от поверхности), а размеры кластеров вблизи R_p больше (10-20 нм). Можно предположить, что атомы селена, имплантированные первыми, препятствуют диффузии цинка вглубь образца при последующей имплантации за счет образования соединения ZnSe, в котором атомы Zn менее подвижны. Локализация примеси в более узком слое приводит и к увеличению размеров преципитатов кристаллической фазы ZnSe, о наличии которой свидетельствует пик вблизи 251-256 $см^{-1}$ на спектре КРС (рис.2Б). Можно отметить, что интенсивность этого пика в данном случае ниже, чем для последовательности (Zn↓ + Se↓) имплантаций. Более низкую интенсивность данного пика можно объяснить, как меньшей долей формируемой фазы ZnSe, так и бóльшим количеством структурных дефектов в преципитатах (в сравнении с первой последовательностью введения примеси в образцы).

На рисунке 3 представлены ПЭМ-микрофотографии поперечных сечений образцов после высокотемпературного отжига. Видно, что происходит существенная перестройка структуры кластеров для двух образцов с разной последовательностью имплантаций примеси.

Резко снижается количество (плотность) кластеров в слоях диоксида кремния, но при этом существенно увеличивается их размер (вплоть до 50-60 нм). Кластеры характеризуются правильной ограненной формой, и в них заметны вторичные дефекты структуры (двойниковые границы), что в целом свидетельствует об их кристаллической структуре. Для образца с первым типом последовательности имплантаций (Zn↓ + Se↓) можно отметить смещение глубины залегания крупных

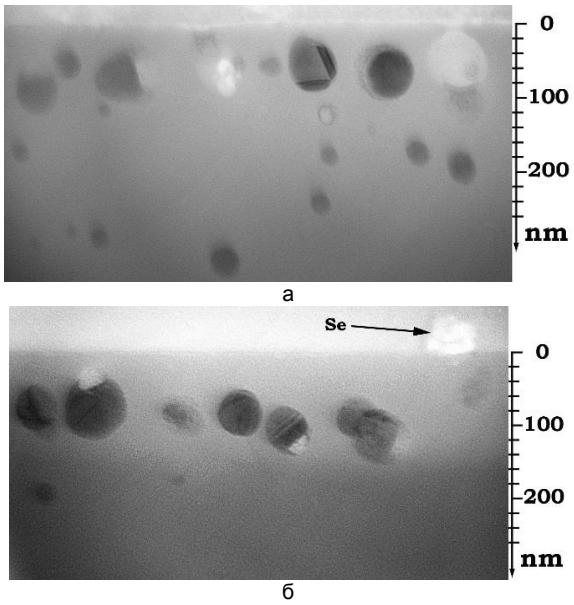

Рис. 3. ПЭМ-микрофотографии поперечного сечения слоев SiO_2 после 550 °С имплантации: А - Zn+Se, Б - Se+Zn; а также после отжига в режиме БТО (1000°С, 3 мин, Ar)

кластеров от области R_p (~100 нм) к поверхности (на глубину ~ 60-70 нм). При этом в других областях образца регистрируются более мелкие (20-40 нм) одиночные кластеры, которые прослеживаются вплоть до границы структуры SiO_2(600 нм)/Si. Во втором образце (с последовательностью имплантаций (Se↓ + Zn↓) после термообработки формировались крупные кластеры вблизи R_p. В этом случае одиночные кластеры с меньшими размерами в других местах оксидного слоя практически не регистрировались. Но на

поверхности образца в некоторых местах видны выделения примеси (рис.2Б – стрелочка), предположительно, выделения селена.

Спектры КРС от образцов после высокотемпературного отжига (представленные на рис.4) очень похожи на спектры образцов сразу после имплантаций. Регистрируется только 2 пика: один связан с кремниевой подложкой, второй – с продольной модой оптического фонона (LO-мода) в кристаллическом ZnSe.

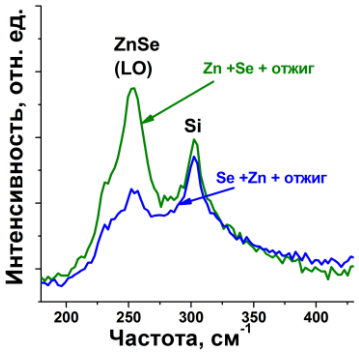

Рис. 4. Спектры КРС от слоев SiO_2 после 550 °С имплантации и отжига в режиме БТО (1000°С, 3 мин, Ar)

Как и для образцов сразу после имплантаций, после термообработки интенсивность полосы, связанной с (LO)-модой оптического фонона в ZnSe, гораздо ниже для образца со второй последовательностью имплантаций. Это позволяет говорить о меньшем количестве фазы ZnSe в этом случае.

Заключение

В работе исследованы структурно-фазовые характеристики слоев диоксида кремния после высокодозной имплантации (при 550 °С) ионов цинка и селена с последующей термообработкой. Установлено, что использование «горячих» условий имплантации приводит к формированию мелких (2-15 нм) нанокластеров уже сразу после имплантаций ионов цинка и селена. Последующая высокотемпературная термообработка приводит к структурной перестройке и увеличению размеров кластеров (до 80 нм).

В спектрах КРС образцов, как сразу после имплантации, так и после термообработки, регистрируется полоса при 251-256 $см^{-1}$, которая соответствует рассеянию на продольном оптическом фононе (LO мода) кристаллического ZnSe.

Работа выполнена при поддержке гранта БРФФИ для молодых ученых №Ф17М-053.

Список литературы

1. *Luo X., Zhang S. B., Wei S. H.* // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89. P. 076 802.
2. *Vescan L., Stoica T.* // J. Luminescence. 1999. V. 80 P. 485-489.
3. *Bregolin F.L., Behar M., Sias U.S., Moreira E.C.* // Nucl. Instr. Meth. B. 2009. V. 267. P. 1321-1323.
4. *Rebohle L., Von Borany J., Fröb H., Skorupa W.* // J. Appl. Phys. B. 2000. V. 71. P. 31-151.
5. *Komarov F.F., Vlasukova L.A., Wesch W. et al.* // Nucl. Instr. Meth. B. 2008. V. 266. P. 3557-3564.
6. *Desnica-Frankovic I. D., Dubcek P. et. al.* // Nucl. Instr. Meth. B. 2005. V. 238. P. 302-305.
7. *Patel C.K.N.* // Physical Review. 1996. V. 136. P. A1187–A1193.
8. *Makhavikou M., Komarov F. F., Vlasukova L. A. et al* // High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. 2014. V. 18, Issue 4. P. 255-261.
9. *Shahad K., Olego D.J., Van De Walle C.G., Cammack D.A.* // J. Luminescence. 1990. V. 46. P. 109-136.

FORMATION OF ZnSe NANOCLUSTERS IN SiO_2 LAYERS BY HIGH-FLUENCE ION IMPLANTATION WITH SUBSEQUENT ANNEALING

Maksim Makhavikou[1)], Fadei Komarov[1)], Oleg Milchanin[1)], Irina Parhomenko[2)], Liudmila Vlasukova[2)], Elke Wendler[3)]

[1)]*Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University, 7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, M.Mohovikov@gmail.com*

[2)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus*

[3)]*Friedrich-Schiller-Universität, Max-Wien-Platz 1, D-07743 Jena, Germany*

We have studied the formation of ZnSe precipitates in silicon dioxide by means of Zn (150 keV, $4 \cdot 10^{16}$ cm^{-2}) and Se (170 keV, $4 \cdot 10^{16}$ cm^{-2}) implantation at 550°C and subsequent annealing at 1000°C for 3 min. From analysis of XTEM images it has been showen that the use of "hot" implantation leads to the formation of small nanoclusters with sizes from 2 to 15 nm. Subsequent annealing results in the redistribution of nanoclusters within the implanted layer and the formation of large crystallites (up to 80 nm). The band at 251-256 cm^{-1} associated with LO phonons of crystal ZnSe was registered in Raman spectra.