

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ИМПЛАНТАЦИИ И ТЕРМООБРАБОТОК НА ВИДИМУЮ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ Zn(Se, S) НАНОКЛАСТЕРОВ В SiO₂

М. А. Моховиков¹, Ф. Ф. Комаров¹, Л. А. Власукова¹, О. В. Мильчанин¹,
И. Н. Пархоменко¹, А. В. Мудрый², Е. Wendler³

¹Белорусский государственный университет, M.Mohovikov@gmail.com

²Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению

³Friedrich-Schiller University, Jena, Germany

В настоящее время значительные усилия исследователей сосредоточены на совершенствовании технологий получения микро- и наноструктур на основе Si с улучшенными оптоэлектронными свойствами. Для создания таких структур используются различные подходы: создание сверхрешеток Si/SiO₂ [1], формирование структур кремний/германий [2], нанокристаллов соединений A³B⁵ в кремнии [3], а также соединений A²B⁶ в SiO₂ [4]. Перспективным способом создания светоизлучающих композитов на основе кремния является выращивание квантовых точек полупроводников A³B⁵ и A²B⁶ в Si или в SiO₂. Квантоворазмерные нанокристаллы на основе халькогенидов A²B⁶ (CdSe, ZnS, CdSe, CdS, PbS) обладают ярко выраженной фотолюминесценцией в видимой области спектра и перспективны для использования в лазерах, солнечных элементах, монохромных и белых светодиодах. Для увеличения квантового выхода люминесценции нанокристалл (ядро) можно покрывать тонким слоем другого полупроводника с большей шириной запрещенной зоны (оболочка). Заключение нанокристаллического ядра из одного материала в оболочку из другого эффективно изолирует процессы возбуждения ядра, устраняя нерадиационные пути релаксации возбуждений и предотвращая фотохимическую деградацию. Такие квантовые точки называются структурами типа ядро/оболочка, например, InAs/GaAs, CdSe/ZnSe, CdTe/ZnS, CdSe/ZnS, CdSe/CdZnS.

Целью данной работы является исследование ионного синтеза нанокристаллов A²B⁶ в слоях диоксида кремния для светодиодных структур, излучающих в видимом диапазоне длин волн.

По результатам компьютерного моделирования (SRIM-2013) были выбраны режимы и проведена тройная имплантация ионов Zn (150 кэВ, 8·10¹⁶ см⁻²), Se (170 кэВ, 3,5·10¹⁶ см⁻²) и S (90 кэВ, 4·10¹⁶ см⁻²) в структуры SiO₂(600 нм)/Si. Для части образцов порядок имплантации был изменен: вместо цинка сначала был имплантирован селен. Это делалось для того, чтобы выяснить, как влияет последовательность внедрения примесей на процессы формирования соединений A²B⁶ и на их оптические свойства. Во всех случаях сера имплантировалась в последнюю очередь. Имплантация проводилась при 550°C. После имплантации образцы отжигались при 900°C в течение 30 минут в атмосфере аргона.

Для исследования элементного состава имплантированных слоев использовался метод вторичной ионной масс-спектрографии (ВИМС). Структурно-фазовые превращения изучались методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Оптические характеристики экспериментальных образцов исследовались методами комбинационного рассеяния света (КРС) и фотолюминесценции (ФЛ).

Из данных ВИМС установлено, что последовательность проведения первых двух этапов имплантации (сначала Zn, потом Se или наоборот) заметно влияет на концентрацию внедренных примесей; если цинк имплантируется первым, его финальная концентрация в имплантированных слоях после отжига выше в сравнении с образцами, имплантированными сначала селеном. Кроме того, наличие или отсутствие этапа промежуточного отжига после двойной имплантации Zn и Se также влияет на концентрацию элементов VI группы в образцах.

Анализ спектров КРС (рисунок не приводится) показал, что для всех исследованных образцов регистрировалась полоса, связанная с рассеянием на продольном оптическом фоне кристаллического ZnSe при $\sim 251\text{--}256\text{ см}^{-1}$ (LO). Также зарегистрировано рассеяние от фазы кристаллического ZnS в интервале $338\text{--}350\text{ см}^{-1}$. Данные спектроскопии КРС, полученные при возбуждении лазерами с различной длиной волны, в сочетании с данными ПЭМ позволили предположить, что нанокристаллы ZnS размером до $\approx 90\text{ нм}$ сосредоточены в приповерхностном слое, тогда как кристаллическая фаза ZnSe локализована в глубине имплантированного слоя в виде мелких включений.

Мотивацией проведения эксперимента по тройной имплантации элементов II и VI групп Периодической системы элементов в диоксид кремния была проверка возможности создания нанопреципитатов типа «ядро из ZnSe/оболочка из ZnS» методом высокодозной ионной имплантации с последующим отжигом. Однако на снимках ПЭМ исследованных образцов не было зафиксировано преципитатов, состоящих из ядра, окруженного оболочкой. Можно предположить, что на последнем этапе имплантации (внедрение примеси серы) часть атомов серы попадала в уже сформированные преципитаты ZnSe в качестве легирующей примеси, или происходило образование тройного раствора $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ вместо формирования нановключений ZnSe, окруженных оболочкой из ZnS.

На рисунке приведены спектры ФЛ синтезированных наноконкомпозитов.

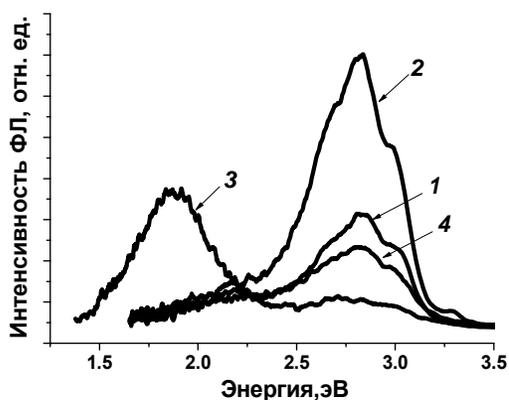


Рисунок – Спектры ФЛ образцов $\text{SiO}_2(600\text{ нм})$ (λвозб. = 325 нм) после имплантации и термообработки:
 кривая 1 – Zn+Se+S+отжиг 900 °С, 30 минут в Ar;
 кривая 2 – Zn+Se+отжиг 900 °С, 30 минут в Ar +S,
 кривая 3 – Se+Zn+S+отжиг 900 °С, 30 минут в Ar,
 кривая 4 – Se+Zn+отжиг 900 °С, 30 минут в Ar +S

Как видно из рисунка, наиболее интенсивная люминесценция (рисунок, кривая 2) в синей области проявляется для образца, имплантированного в последовательности Zn+Se+S и отожженного после двойной имплантации Zn+Se. По данным КРС именно для этого образца наиболее вероятно формирование тройного соединения ZnS_xSe_{1-x} . Самая интенсивная полоса в красной области (рисунок, кривая 3) регистрируется от образца, имплантированного в последовательности Se+Zn+S и отожженного после тройной имплантации. Для данного образца зарегистрировано наличие нанокристаллов ZnSe с наибольшим размером и не обнаружена фаза ZnS. Известно, что наноструктуры ZnSe проявляют люминесценцию в красной области за счет глуболежащих уровней внутри запрещенной зоны, обусловленных высокой плотностью дефектов [5, 6]. Нужно отметить сложную структуру синей полосы ФЛ. Интерпретация полученных спектров ФЛ затруднительна в силу множества вариантов центров излучательной рекомбинации, возможных в полученных композитах. Выяснение природы свечения требует дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Luo, X. Chemical Design of Direct-Gap Light-Emitting Silicon / X. Luo, S.B. Zhang, S.H. Wei. – Vol. 89. – Phys. Rev. Lett, 2002. – P. 076 802 (4 pages).
2. Vescan, L. Room-temperature SiGe light-emitting diodes / L. Vescan, T. Stoica. – Vol. 80. – J. Luminescence, 1999 – P.485–489.
3. Komarov, F. Formation of InAs nanocrystals in Si by high-fluence ion implantation / F. Komarov, L. Vlasukova, W. Wesch et al. – Vol.266. – Nucl. Instr. Meth. B, 2008. – P.3557–3564.
4. Desnica-Frankovic I.D. Influence of stoichiometry deviations on properties of ion-beam synthesized CdSe QDs / I. D. Desnica-Frankovic, P. Dubcek, H. Buljan, K. Furic, U. V. Desnica, S. Bernstoff, H. Karl, I. Großhans, B. Stritzker. – Vol.238. – Nucl. Instr. Meth. B, 2005. – P.302–305.
5. Philipose U. Structure and photoluminescence of ZnSe nanostructures fabricated by vapor phase growth / U. Philipose, P. Sun, T. Xu, H. E. Ruda, L. Yang, K. L. Kavanagh. – Vol.101. – J. Appl. Phys, 2007. – P. 014326 (5 pages).
6. Wan-Qi Jie The photoluminescence of ZnSe bulk single crystals excited by femtosecond pulse / Jie Wan-Qi, Zhang Shi-An, Sun Zhen-Rong, Xu Ke-Wei, Li Huan-Yong. – Vol.15. – Chinese Physics, 2006. – P. 2407–2414.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ В УСЛОВИЯХ ОГРАНИЧЕННОЙ ГЕОМЕТРИИ: СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А. А. Набережнов^{1,2}, Е. Ю. Королева^{1,2}, Ю. А. Кумзеров¹

¹ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

Аннотация. В работе приводятся результаты исследования влияния ограниченной геометрии на фазовые переходы и макроскопические физические свойства сегнетоэлектриков, внедренных в нанометровые поры различных пористых матриц (пористые стекла с разным средним диаметром пор, искусственные опалы, хризотилловые асбесты и пористые стекла с магнитными свойствами). Исследования проводились на нанокompозитах, содержащих внедренные твердые растворы $NaNO_2(1-x)+KNO_2(x)$ при $x = 0, 0.05$ и 0.1 , KNO_3 , KH_2PO_4 (KDP) и KD_2PO_4 (DKDP).