

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СЛОЕВ SiO₂, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ Zn И (Zn+O): ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ИМПЛАНТАЦИИ И ТЕРМООБРАБОТКИ

М. А. Моховиков¹, Ф. Ф. Комаров¹, О. В. Мильчанин¹, И. Н. Пархоменко²,
Л. А. Власукова², J. Žuk³, E. Wendler⁴, А. В. Мудрый⁵, Д. С. Королев⁶

¹⁾ НИУ «Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко» БГУ, Курчатова, 7, 220045, Минск, Беларусь, e-mail: m.makhavikou@gmail.com, komarovF@bsu.by, milchanin@iut.by

²⁾ Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: vlasukova@bsu.by, parkhomenko@bsu.by

³⁾ Maria Curie-Skłodowska University, Lublin, Poland, e-mail: jotzet@hektor.umcs.lublin.pl

⁴⁾ Friedrich-Schiller University Jena, Jena, 07743, Germany, e-mail: elke.wendler@uni-jena.de

⁵⁾ Научно-практический центр материаловедения НАН Беларуси, ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Беларусь, e-mail: mudryi@iftpr.bas-net.by

⁶⁾ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, 603950, Нижний Новгород, Россия, e-mail: dmkorolev@phys.unn.ru

Работа посвящена структурным и оптическим исследованиям слоев диоксида кремния после высокодозной имплантации ионов Zn и Zn+O и термообработки. Методом электронной дифракции установлено, что имплантация ионами Zn с последующей термообработкой приводит к формированию фазы ромбического Zn₂SiO₄ (R-3), а при двойной имплантации (Zn⁺↓+O⁺↓) наблюдается формирование фазы кубического ZnO (F-43m). Показано, что фотолюминесценция нанокompозитов (SiO₂+Zn) и (SiO₂+Zn+O) связана с образованием радиационных дефектов в матрице SiO₂ в результате имплантации. Последующая термообработка приводит к тушению фотолюминесценции для образцов, имплантированных только ионами цинка, и к росту интенсивности свечения для образцов с двойной имплантацией. Показано, что свечение обусловлено радиационными дефектами и образованием фаз кристаллического Zn₂SiO₄ и ZnO для образцов, имплантированных только цинком и Zn+O соответственно.

Ключевые слова: оксид кремния; имплантация; оксид цинка; силикат цинка.

STRUCTURAL-PHASE COMPOSITION AND LUMINESCENCE OF SiO₂ LAYERS IMPLANTED WITH Zn AND (Zn+O) IONS: EFFECT OF IMPLANTATION AND ANNEALING REGIMES

M. A. Makhavikou¹, F. F. Komarov¹, O. V. Milchanin¹, I. N. Parkhomenko²,
L. A. Vlasukova², J. Žuk³, E. Wendler⁴, A. V. Mudryi⁵, D. S. Korolev⁶

¹⁾ A.N. Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarusian State University, Kurchatova str. 7, 220045, Minsk, Belarus

²⁾ Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus

³⁾ Maria Curie-Skłodowska University, Lublin, Poland

⁴⁾ Friedrich-Schiller University Jena, Jena, 07743, Germany

⁵⁾ Scientific and Practical Materials Research Center of the National Academy of Science of Belarus, P. Brovki str. 19, 220072, Minsk, Belarus,

⁶⁾ Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia
Corresponding author: M. A. Makhavikou (m.makhavikou@gmail.com)

This work is devoted to the structural and optical studies of silicon dioxide layers after high-fluence implantation of Zn and (Zn+O) ions followed by annealing. It was found that implantation with Zn ions followed by furnace annealing results in the formation of orthorhombic Zn_2SiO_4 phase (space group R-3), and the implantation with Zn and O ions with subsequent annealing results in zinc blende ZnO phase (space group F-43m) formation. It has been shown, that the nature of photoluminescence of ion-beam synthesized (SiO_2+Zn) and (SiO_2+Zn+O) nanocomposites is associated with the formation of radiative defects in SiO_2 matrix. Subsequent annealing results in a decrease of photoluminescence intensity for the samples implanted with zinc, and an increase of emission intensity for the double implanted samples. The observed luminescence can be assigned to radiative defects and formation of crystalline phases of Zn_2SiO_4 and ZnO for samples implanted only with Zn ions and with Zn+O ions, respectively.

Key words: silicon oxide; implantation; zinc oxide; zinc silicate.

ВВЕДЕНИЕ

Основой для создания люминесцентных материалов могут выступать различные вещества. Среди наиболее перспективных материалов – халькогениды (A_2B_6), характеризующиеся широкой запрещенной зоной в диапазоне от 1,5 (для CdTe) до 3,7 эВ (для ZnS). К тому же, большинство A_2B_6 полупроводников являются прямозонными, что усиливает их люминесцентные свойства и расширяет область применения. Кроме того, прямозонные полупроводники A_2B_6 , такие как ZnO обладают необычным сочетанием свойств – высокая вероятность излучательных переходов (в диапазоне от 320 до 830 нм) и высокая подвижность носителей заряда, что позволяет использовать их при разработке варисторов, светодиодов, приборов на поверхностных акустических волнах, устройствах магнитооптической записи и хранения информации [1–2].

В данной работе проанализировано влияние степени пересыщения оксида кремния атомами цинка и кислорода на процесс кластерообразования. Проведены исследования структурно-фазового состава и люминесцентных характеристик, имплантированных Zn и Zn+O, слоев оксида кремния.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы размером 2×2 см вырезались из термически оксидированных кремниевых пластин $SiO_2(600 \text{ нм})/Si$. Затем была проведена имплантация в двух режимах: в первом имплантировались ионы цинка (150 кэВ), а во втором – ионы цинка (140 кэВ) и кислорода (50 кэВ). Флюенс для каждого типа ионов составлял $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Имплантация проводилась при комнатной температуре с последующей термообработкой на воздухе (750 °C, 2 ч). Для анализа распределения внедренной примеси по глубине образцов использовался метод резерфордского обратного рассеяния (ROP). Структурно-фазовые превращения исследовались с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в режиме планарного сечения, а также методом электронной дифракции на микроскоп Hitachi H-800. Светоизлучающие свойства анализировались методом фотолюминесценции в диапазоне 350–800 нм при возбуждении He-Cd лазером (325 нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным ROP (рисунок не приводится) для всех образцов в процессе имплантации наблюдается диффузия атомов цинка к поверхности имплантированного слоя. При этом потери примеси цинка составляют 5 % и 33 % в случае имплантации Zn и

(Zn+O) соответственно. Последующая термообработка приводит к увеличению потери примеси цинка (до 25 %) в случае образцов, имплантированных только цинком.

Анализ ПЭМ микрофотографий после имплантации (рисунок не приводится) показывает, что в процессе имплантации формируются нанокластеры цинка размером 1-2 нм. Последующая термообработка (рисунок 1) приводит к увеличению размеров кластеров (до 40-50 нм) и формированию преимущественно кристаллических кластеров, о чем свидетельствуют концентрические кольца на картинах электронной дифракции. Результаты расчетов из картин электронной дифракции показали, что в случае имплантации только цинком в ходе отжига формируется фаза ромбического Zn_2SiO_4 [3], а в случае двойной имплантации – фаза кубического ZnO [4].

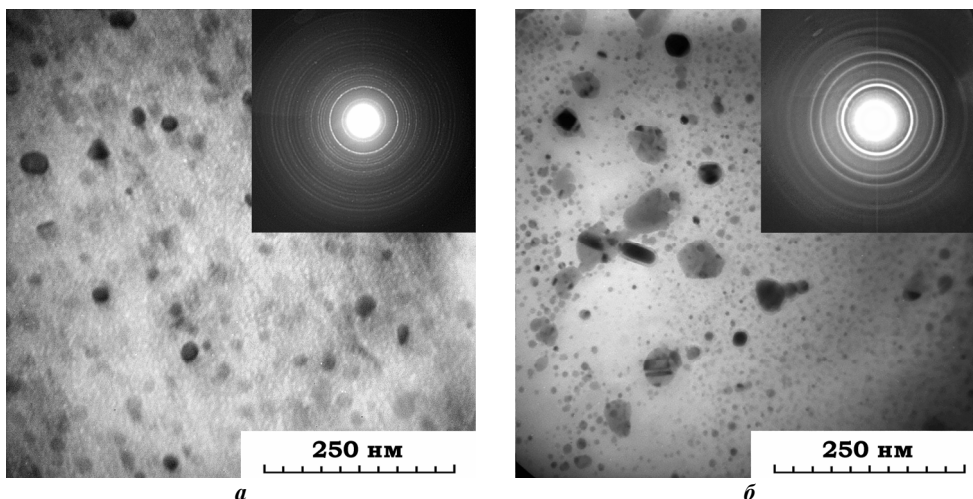


Рисунок 1. – Светлопольные микрофотографии в режиме «plan-view» нанокомпозитов $SiO_2/Si:<Zn>$ (а) и $SiO_2/Si:<Zn+O>$ (б) после отжига 750 °С, 2 ч. На вставке представлены картины электронной дифракции

На рисунке 2 представлены зарегистрированные при комнатной температуре спектры ФЛ синтезированных образцов. В спектрах образцов сразу после имплантации наблюдаются две полосы: в синей области спектра при 2,5–2,81 эВ и в оранжево-желтой области при 1,8–2,18 эВ. Для данных образцов методом электронной дифракции формирование светоизлучающих нанокристаллов (оксид и/или силикат) зарегистрировано не было. Поэтому сделан вывод, что свечение образцов сразу после имплантации связано с радиационными дефектами в матрице оксида кремния, являющимися центрами излучательной рекомбинации: дефектные комплексы $=Si(O_2)$ и $=Si:$, дефекты типа дефицита кислорода в матрице SiO_2 , связанные с атомами Zn.

В отличие от образцов, имплантированных только цинком, термообработка образцов, имплантированных ионами цинка и кислорода, приводит к увеличению интенсивности ФЛ. Рост интенсивности свечения для образцов с двойной имплантацией после термообработки, вероятнее всего, связан с более активным формированием фазы оксида цинка из-за дополнительной имплантации кислорода и меньшей долей остаточных атомов цинка, растворенных в матрице, по сравнению с образцами, имплантированными только цинком. Также в спектре ФЛ отожженного образца наблюдается полоса в УФ-области с максимумом при 3,28 эВ, связанная с излучательной рекомбинацией экситонно-примесных комплексов в оксиде цинка. Для образцов,

имплантированных только цинком, уменьшение интенсивности ФЛ подтверждает дефектное происхождение свечения в видимой области спектра для неотожженных образцов. Кроме того, свечение в области 1,8–2,5 эВ может быть обусловлено вкладом в люминесценцию сигнала от фазы Zn_2SiO_4 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

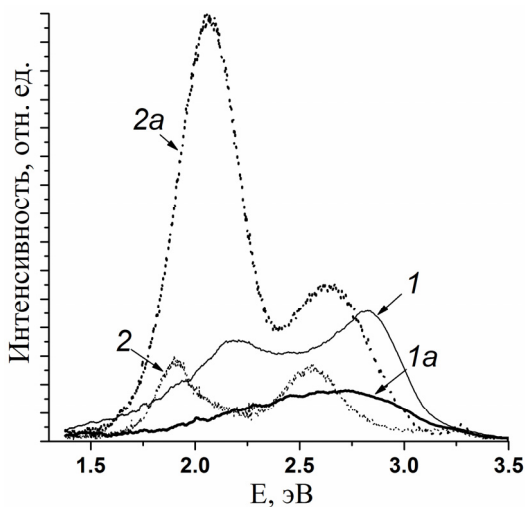
Методом электронной дифракции показано, что имплантация ионами Zn с последующей термообработкой приводит к формированию фазы ромбического Zn_2SiO_4 (R-3), а при двойной имплантации (Zn+O) – формируется фаза кубического ZnO (F-43m). Установлено, что природа фотолюминесценции ионно-

синтезированных наноконпозигов (SiO_2+Zn) и (SiO_2+Zn+O) обусловлена образованием радиационных дефектов в матрице SiO_2 входе имплантации. Последующая термообработка приводит к тушению фотолюминесценции для образцов, имплантированных цинком, и к росту интенсивности свечения для образцов после двойной имплантации. Сделан вывод, что свечение отожженных образцов обусловлено как радиационными дефектами, так и образованием кристаллических фаз Zn_2SiO_4 и ZnO для образцов, имплантированных только ионами Zn и Zn+O соответственно.

Исследования выполнены в рамках проекта 3.5.05 ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника» (номер госрегистрации 20191830) и грантов БРФФИ (№ T19PM-041) и РФФИ (19-57-04005).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Investigation of structural and electrical properties of ZnO varistor samples doped with different additives / M.M. Saadeldin [et al.] // NRIAG Journal of Astronomy and Geophysics. — 2018. — Vol. 7. — P. 201–207.
2. Interface control for pure ultraviolet electroluminescence from nano-ZnO-based heterojunction devices / D.You [et al.] // Science Bulletin. – 2018. – Vol. 63. – P. 38–45.
3. Swanson, H.E. Standard x-ray diffraction powder patterns / H.E. Swanson, N.T. Gilfrich, M.I. Cook // Washington, National Bureau of Standards. – 1957. – V. 7. – P. 62–64.
4. Kinetics of the Wurtzite-to-Rock-Salt Phase Transition in ZnO at High Pressure / V.L. Solozhenko [et al.] // Phys. Chem. A. – 2011. – V. 115. – P. 4354–4358.



Кривые 1, 2 – исходные образцы, кривые 1, а; 2, а – после отжига 750 °С, 2 ч, кривые 1, 1, а – для $Zn^{+}\downarrow$, кривые 2, 2, а – для $Zn^{+}\downarrow + O^{+}\downarrow$

Рисунок 2. – Спектры ФЛ образцов SiO_2 , имплантированных при комнатной температуре ионами Zn^{+} и Zn^{+} и O^{+}