УДК 548.4

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ SiO₂/Si, ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНО ИМПЛАНТИРОВАННОЙ ИОНАМИ ⁶⁴Zn⁺ И ¹⁶O⁺ И ТЕРМООБРАБОТАННОЙ В НЕЙТРАЛЬНО-ИНЕРТНОЙ СРЕДЕ

© 2019 г. В. В. Привезенцев^{1, *}, В. С. Куликаускас², В. В. Затекин², В. И. Зиненко³, Ю. А. Агафонов³, В. К. Егоров³, Э. А. Штейнман⁴, А. Н. Терещенко⁴, К. Д. Щербачев⁵

¹Физико-технологический институт РАН, 117218 Москва, Россия ²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, 119991 Москва, Россия ³Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, 142432 Черноголовка, Московская область, Россия ⁴Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Московская область, Россия ⁵Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС".

119049 Москва, Россия

**E-mail: v.privezentsev@mail.ru* Поступила в редакцию 22.07.2018 г. После доработки 15.08.2018 г. Принята к публикации 18.08.2018 г.

Представлены результаты синтеза наночастиц и исследования структуры SiO₂/Si после имплантации ионов Zn и O и отжига в нейтральной и инертной атмосферах. Сначала пластины кремния *n*-Si(100) были окислены в сухом O₂ до достижения толщины пленки оксида 0.2 мкм. Затем при комнатной температуре была проведена имплантация дозой 5×10^{16} см⁻² ионов 64 Zn⁺ с энергией 70 кэВ и далее дозой 6.1×10^{16} см⁻² ионов 16 O₂⁺ с энергией 40 кэВ. Перегрев пластин по сравнению с комнатной температурой не превышал 70°C. Затем образцы отжигали изохронно в течение 1 ч в N₂ при температуре от 400 до 600°C и далее в Ar в диапазоне 700–1000°C с шагом 100°C. Установлено, что после имплантации в пленке SiO₂ образуется фаза кристаллического Zn с ориентацией (102). После отжига при 700°C происходит окисление Zn с образованием фазы ZnO. Анализ дифрактограмм показал, что после отжига при 800°C в образцах дополнительно образуются фазы β-Zn₂SiO₄ и Zn₁₉₅SiO₄. После отжига при 900°C и выше фаза ZnO в образцах не зарегистрирована.

Ключевые слова: пленка SiO₂, имплантация Zn/O, наночастицы, ZnO, резерфордовское обратное рассеяние, рентгеновский флуоресцентный анализ, фотолюминесценция, дифракция рентгеновских лучей.

DOI: 10.1134/S0207352819050160

введение

Свойства наночастиц металлов и их оксидов всесторонне исследованы вследствие возможного применения в будущих опто- и наноэлектронных устройствах [1]. Получению наночастиц ZnO придается большое значение, поскольку ZnO является прямозонным материалом с шириной запрещенной зоны 3.34 эВ, имеет большую энергию связи между электроном и дыркой в экситоне (60 мэВ). Он также является пьезоэлектриком. Его наночастицы обладают ферромагнетизмом при комнатной температуре и сорбционным эффектом. Среди важных применений наночастиц ZnO в наноэлектронике необходимо отметить такие, как источники УФ-излучения [2], солнечные батареи [3], электролюминесцентные дисплеи [4], химические датчики [5], устройства энергонезависимой памяти (мемристоры) [6], приборы спинтроники [7] и приборы с использованием эффекта пьезоэлектричества [8]. На основе наночастиц оксида цинка могут быть созданы также приборы для медицины [9] и биологии [10]. Наночастицы ZnO в пленке SiO₂ на Si подложке (SiO₂/Si) могут быть получены путем термической обработки в окислительной атмосфере пленки SiO₂, содержащей наночастицы металлического Zn, которые могут быть сформированы в этой пленке с помощью процесса ионной имплантации. Этот метод считается одним из самых чистых и гибких технологических приемов. Существует много попыток сформировать такие наночастицы различных размеров и форм в кварцевом стекле [9–11] путем имплантации Zn и последующего термического отжига в атмосфере кислорода. Для возможного применения в оптои наноэлектронике необходимо получать кристаллические наночастицы ZnO с определенной ориентацией и нужных (одинаковых) размеров. В настоящей работе представлены результаты исследования наночастиц ZnO в пленке SiO₂ на Si подложке, сформированные методом имплантации ионов Zn⁺ и O₂⁺ и последующего отжига в нейтральной и инертной средах.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Сначала на кремниевой подложке сформировали слой SiO₂ толщиной 0.2 мкм путем термического окисления в сухом О2 при температуре 1100°С. После этого была проведена последовательная имплантация ионов $^{64}Zn^+$ и $^{16}O_2^+$ в образцы SiO_2/Si с использованием ускорителя тяжелых ионов Varian-Extrion 200-1000. Параметры имплантации были следующие: для иона ⁶⁴Zn⁺ – энергия 70 кэВ и доза 5.0×10^{16} см⁻², а для иона $^{16}O_2^+$ — энергия 40 кэВ и доза 6.1 × 10¹⁶ см⁻². В обоих случаях плотность ионного тока была равна 8 мкА/см², перегрев пластин при имплантации не превышал 70°С. Энергия для ионов каждого типа была выбрана таким образом, чтобы их проекционные пробеги в SiO₂ были одинаковыми ~50 нм, согласно расчетам с помощью программы SRIM [12]. Размер зоны имплантации составлял 20 × 10 мм. Затем пластину резали на образцы размером 5 × 7 мм. После имплантации образцы были последовательно отожжены в течение 1 ч в атмосфере азота при температурах 400 и 600°С, а затем в атмосфере аргона в диапазоне 700-1000°С с шагом 100°С.

Эволюция профилей концентрации атомов имплантированного Zn в процессе отжига была исследована с помощью спектроскопии резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов Не⁺ с энергией 2 МэВ при угле рассеяния 160° с использованием техники каналирования. Элементный состав образцов и профилирование по глубине изучали методом рентгеновского флуоресцентного анализа (РФА) на ионно-лучевом аналитическом комплексе "Сокол-3" в режиме полного внешнего отражения (ПВО) рентгеновского излучения. Критический угол ПВО для использованного излучения AgK_{α} с длиной волны $\lambda = 0.587$ Å на поверхности пленки SiO₂ был равен $\theta = 0.09^{\circ}$. Цена деления канала в спектрах РФА составляла $\delta E = 20$ эВ. В условиях ПВО детектор фиксирует выход вторичного флуоресцентного

излучения из приповерхностного слоя толщиной 3-5 нм. При превышении угла ПВО рентгеновских лучей глубина их проникновения в образец возрастает, тем самым увеличивается глубина сбора информации для флуоресценции. Кроме того, для выявления фаз полученных наночастиц в образцах после имплантации и отжигов были исследованы спектры фотолюминесценции (ФЛ) в диапазоне 250-800 нм при комнатной температуре и при 10 К с использованием He–Cd-лазера с длиной волны 325 нм. Рентгенофазовые исследования проводили на дифрактометре DISCOVERY D8 (Bruker) (Си K_{α} -излучение, $\lambda = 1.54$ Å) в скользящей геометрии при угле входа рентгеновского излучения в образец 0.3°. Исследования с использованием четырех методов проводили таким образом, чтобы размер анализируемой зоны на образцах практически совпадал с их площадью.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

РОР-исследования. На рис. 1 представлены экспериментальные РОР-спектры образцов после имплантации (1) и отжига при 700°С (2). Из них можно определить профили имплантированного цинка по глубине образца и их изменение в процессе отжигов, а также общее количество имплантированного Zn. В спектре 1 после имплантации в области каналов 510-560 наблюдается провал, т.е. уменьшение рассеяния в кремнии изза большой концентрации в этой области образца более тяжелого имплантированного цинка, рассеяние на котором зафиксировано в каналах 650-750. Анализ спектров на рис. 1 показывает, что после имплантации профиль Zn симметричный. После отжига в азоте вплоть до температуры 600°С профили цинка трансформировались незначительно, а общая концентрация Zn почти не изменилась. Как известно, атомы Zn очень подвижны в SiO₂ при высоких температурах (700°C и выше) [15]. После отжига при таких температурах, например при 700°С (спектр 2), профиль цинка смещается в каналы с более высоким номером. т.е. к поверхности подложки, которая является для них неограниченным стоком. Профиль Zn уже не симметричный, поскольку справа при больших номерах канала на профиле образуется небольшой "прилив". Общее содержание цинка в этом случае несколько уменьшается за счет возможной диффузии с поверхности образца в атмосферу.

РФА-исследования. На рис. 2 представлены спектры РФА образцов после имплантации (рис. 2а) и после отжига при температуре 700°С (рис. 2б). В режиме измерения ПВО при глубине анализа 3 нм можно видеть, что кроме пика Si K_{α} от кремниевой матрицы присутствуют также пики от имплантированного цинка Zn K_{α} и Zn K_{β} , а



Рис. 1. РОР-спектры образцов после имплантации (*1*) и после отжига при 700°С (*2*).

также пики от аргона Ar K_{α} (отжиг в среде Ar) и железа Fe K_{α} (эти линии появляются из-за паразитной засветки измерительной камеры, в которой исследовали образцы, отожженные в аргоне). При выходе из режима ПВО при превышении этого угла для рентгеновских лучей глубина проникновения излучения в образец увеличивается до 70 нм (спектр 2). В спектре 2 интенсивности пиков флуоресценции Si K_{α} , Zn K_{α} и Zn K_{β} значительно возрастают, в то время как интенсивность пика Fe K_{α} уменьшается, а интенсивность пика Ar K_{α} остается прежней. На рис. 26 представлены спектры РФА образцов, отожженных при 900°С. В этом случае можно обнаружить, что пики интенсивности флуоресценции всех элементов как при поверхностном (3 нм), так при глубоком анализе пленки оксида кремния (70 нм) почти не изменяются. Таким образом, высокотемпературный отжиг способствовал выравниванию распределения примесей по толщине пленки оксида кремния.

ФЛ-исследования. На рис. 3 представлены экспериментальные кривые ФЛ для образцов, полученные при комнатной температуре и при 10 К. При комнатной температуре (рис. 3а) можно видеть, что в образце после имплантации (спектр 1) наблюдается большая и широкая полоса люминесценции с центром на длине волны 460 нм. Это так называемая "дефектная зона" ФЛ, обусловленная радиационно-индуцированными точечными дефектами или их кластерами в пленке SiO₂. С ростом температуры отжига сигнал ФЛ увеличивается, причем после отжига при 700°С образуется фаза ZnO, которой соответствует характерная линия на длине волны 370 нм, обусловленная экситонной люминесценцией фазы ZnO [16]. После отжига при более высоких температурах (700°С и выше) этот пик уменьшается и убывает выход люминесценции. Общий широкий максимум ФЛ наблюдается теперь при 430 нм. Это может быть связано как с наличием стехиометрических дефектов в фазе ZnO (в матрице ZnO основными дефектами являются межузельные атомы Zn и вакансии O), так и с образованием фазы виллемита Zn₂SiO₄, максимум ФЛ которого приходится как раз на эту длину волны [17,



Рис. 2. РФА-спектры образца после имплантации (а) и после отжига при 700°С (б), глубина сбора: 3 (*1*); 70 нм (*2*). Спектры *2* были сдвинуты на 5 ед. вверх для наглядности.

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ № 5 2019

0.30(б) Интенсивность, произв. ед. Интенсивность, произв. ед. 0.25 0.040.20 0.03 0.15 0.02 0.10 0.01 0.05 0 0 350 400 450 500 550 600 350 400 450 500 550 600 Длина волны, нм Длина волны, нм

Рис. 3. Спектры фотолюминесценции, измеренные при температурах 290 (а) и 10 К (б) после имплантации (*1*) и после отжига при 400 (*2*), 600 (*3*), 700 (*4*), 800 (*5*), 900 (*6*) и 1000°С (*7*).

18]. Новая фаза Zn_2SiO_4 появляется в результате взаимодействия ZnO с SiO₂ (или Si и O) в соответствии с реакциями 2ZnO + SiO₂ \rightarrow Zn₂SiO₄ или 2ZnO + Si + 2O \rightarrow Zn₂SiO₄.

На рис. 36 представлены спектры ФЛ, измеренные при температуре 10 К. Из этих спектров следует, что после отжига при 700°С наблюдается узкая полоса ФЛ на длине волны 370 нм, что подтверждает образование фазы ZnO. Характер изменения "дефектной зоны" ФЛ с центром при 430 нм ведет себя при этой температуре так же, как и при комнатной температуре.



Рис. 4. Дифракция рентгеновских лучей в скользящей геометрии: после имплантации (1), после отжигов в инертной среде аргона при температурах 700 (2) и 900°С (3). Кривые сдвинуты по вертикали для наглядности.

Рентгенодифракционные фазовые исследования. На рис. 4 представлены дифрактограммы, измеренные в скользящей геометрии для образцов после имплантации (1) и отжига при 700 (2) и 900°С (3). Все дифрактограммы характеризуются определенными особенностями: наличием гало при малых углах (17°-30°), которое является результатом рассеяния рентгеновских лучей на аморфном слое SiO₂, и наличием пика при $2\theta \approx$ ≈ 56.1°, который соответствует "хвостам" сильного отражения от плоскостей Si(113) монокристаллической подложки. Причина появления этого пика следующая. При проведении съемки в скользящей геометрии (угол входа 0.3°) и установке образца на гониометре так, чтобы стороны образца, параллельные плоскостям (011), были параллельны и перпендикулярны проекции падающего луча, можно захватить "хвост" очень сильного отражения (по сравнению с интенсивностью рассеяния на наночастицах) монокристаллического объема кремниевой матрицы. При таком угле входа толщина рабочего слоя, в котором происходит дифракция, оставляет около 900 нм. Поэтому вклад от подложки очень велик. И даже вдали от точного брэгговского положения для плоскостей Si(113) интенсивность заметно выше фона. На дифрактограммах образцов 1 и 2 присутствует пик Zn 102. Одновременное появление пиков Si 113 и Zn 102 свидетельствует о преимущественной ориентации наночастиц Zn в соответствии с ориентацией кремниевой матрицы. Поскольку пик Zn 102 находится на фоне широкого пика Si 113 и соотношение сигнал-шум мало, не представляется возможным разделить эти два пика и оценить размеры нанокристаллитов Zn в направлении [102] после термообработки при 900°С (дифрактограмма 3). Однако пики, соответствующие фазе оксида цинка ZnO, на дифрактограмме не зафиксированы, что может быть вызвано как аморфным состоянием этой фазы, так и малым количеством кристаллической фазы, которое не выявляется данным методом. Компьютерный анализ по программе EVA, прилагаемой к используемому дифрактометру, показал, что после отжига при 900°С и выше на дифрактограмме остальные мелкие пики (кроме пика Si 113), вероятнее всего, принадлежат низкосимметричным фазам β -Zn₂SiO₄ и Zn_{1.95}SiO₄. Также возможно, что появление слабых пиков на гало от аморфного оксида кремния связано с его частичной рекристаллизацией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ионы ${}^{64}Zn^+$ дозой 5.0 × 10^{16} см $^{-2}$ и ${}^{16}O^+$ дозой $6.1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ были имплантированы в пленку SiO₂ на Si подложке так, чтобы их проекционные пробеги в SiO₂ были одинаковыми и составляли 50 нм. После имплантации образцы были подвергнуты изохронному отжигу при температурах от 400 до 1000°С с шагом 100°С. Из спектров РОР следует, что после отжига при низкой температуре (менее 700°С) в атмосфере N_2 пик концентрации Zn почти не изменяется по величине и незначительно перемещается вглубь подложки. При отжиге при высоких температурах (700°С и выше) в атмосфере аргона атомы Zn смешаются к поверхности образца, причем профили Zn становятся несимметричными, с "приливом" со стороны поверхности образца.

Анализ содержания элементов в толще образца методом РФА в режиме ПВО и при превышении критического угла показал, что в спектрах РФА в дополнение к пикам матрицы кремния (Si K_{α}) и имплантированного цинка (Zn K_{α} и Zn K_{β}) обнаружены пики аргона (Ar K_{α}) и железа (Fe K_{α} , паразитная засветка металлической измерительной камеры).

В спектрах ФЛ, измеренных при температуре 10 К, после имплантации Zn и O наблюдается широкая полоса с центром около 430 нм, обусловленная наличием радиационно-индуцированных дефектов в пленке SiO₂. После отжига при 700°C был обнаружен большой характерный пик ФЛ при длине волны 370 нм, соответствующей экситонной рекомбинации в фазе ZnO. После отжига при более высоких температурах в спектре ФЛ наблюдается уширенный пик с центром на длине волны 425 нм, что может быть связано как с стехиометрическими дефектами в фазе ZnO (межузельные атомы Zn и вакансии O), так и с образованием фазы виллемита Zn_2SiO_4 . На кривых рентгеновской дифракции в скользящей геометрии

как после имплантации, так и после отжига при 700°С были выявлены нанокристаллиты Zn с преимущественной ориентацией (102) в соответствии с ориентацией монокристаллической подложки кремния. После отжига при температуре 900°С пик Zn 102 исчезает, но появляются пики, соответствующие фазам силикатов цинка с разной степенью его окисления (β -Zn₂SiO₄ и Zn_{1.95}SiO₄).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Litton C.W., Collins T.C., Reynolds D.S.* Zinc Oxide Material for Electronic and Optoelectronic Device Application. Chichester: Wiley, 2011.
- Flytzanis C., Haqche F., Klein M.C. et al. // Prog. Optics. 1999. V. 29. P. 321.
- 3. *Jiang C.Y., Sun X.W., Lo G.Q. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 263501.
- Li C., Yang Y., Sun X.W. et al. // Nanotechnology. 2007. V. 18. P. 135604.
- Chu S., Olmedo M., Yang Zh. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 181106.
- Smestad G.P., Gratzel M. // J. Chem. Educ. 1998. V. 75. P. 752.
- Straumal B.B., Mazilkin A.A., Protasova S.G. et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 205206.
- Dodds1 J.S., Meyers F.N., Loh K.J. // Smart Structures and Systems. 2013. V. 12. P. 055.
- 9. Sirelkhatim A., Mahmud S., Seeni A. et al. // Nano-Micro Lett. 2015. V. 7. P. 219.
- Inbasekaran S., Senthil R., Ramamurthy G., Sastry T.P. // Intern. J. Innov. Res. Sci. Engin. Tech. 2014. V. 3. P. 8601.
- 11. Amekura H., Takeda Y., Kishimoto N. // Mater. Lett. 2011. V. 222. P. 96.
- Shen Y.Y., Zhang X.D., Zhang D.C. et al. // Mater. Lett. 2011. V. 65. P. 2966.
- 13. Privezentsev V., Kulikauskas V., Steinman E., Bazhenov A. et al. // Phys. Stat. Sol. C. 2013. V. 10. P. 48.
- 14. Ziegler J.F., Biersack J.P. SRIM 2008. http:// www.srim.org.
- 15. Diffusion in Condensed Matter: Methods, Materials, Models. / Ed. Heitjans P., Kärger J. Springer, 2005.
- Amekura H., Sakuma Y., Kono K. et al. // Physica B. 2006. V. 376–377. P. 760.
- Bagnall D.M., Chen Y.F., Shen M.Y. et al. // J. Cryst. Growth. 1998. V. 184–185. P. 605.
- Chang H., Park H.D., Sohn K.S., Lee J.D. // J. Korean Phys. Soc. 1999. V. 34. P. 545.

Study of the SiO₂/Si Structure Implanted with ⁶⁴Zn⁺ and ¹⁶O⁺ Ions and Heat-Treated in a Neutral Inert Environment

V. V. Privezentsev, V. S. Kulikauskas, V. V. Zatekin, V. I. Zinenko, Yu. A. Agafonov, V. K. Egorov, E. A. Steinman, A. N. Tereshchenko, K. D. Shcherbachev

A near-surface layer of SiO₂/Si structure implanted with Zn⁺ and O⁺ ions and annealed in neutral and inert atmospheres was studied. At first, *n*-Si(100) silicon plates were oxidized in dry O₂ to achieve an oxide film thickness of 0.2 μ m. Then, at room temperature, they were sequentially implanted with a dose of 5 × 10¹⁶ cm⁻² of 70 keV⁶⁴Zn⁺ ions and with a dose of 6.1 × 10¹⁶ cm⁻² of 40 keV¹⁶O₂⁺ ions. Overheat of plates, compared with room temperature, did not exceed 70°C. The samples were isochronously annealed for 1 h in N₂ at a temperature from 400 to 600°C and then in Ar in a range of 700–1000°C with a step of 100°C. After implantation, a phase of crystalline Zn(102) was found to be formed in the SiO₂ film. After annealing at 700°C, Zn was oxidized to form the ZnO phase. Analysis of diffractograms showed the β-Zn₂SiO₄ and Zn_{1.95}SiO₄ phases to be additionally formed in the samples after annealing at 800°C. After annealing at 900°C and above, the ZnO phase was not detected in the samples.

Keywords: SiO₂ film, Zn/O ion implantation, ZnO nanoparticles, Rutherford backscattering spectroscopy, X-ray fluorescence spectroscopy, photoluminescence, X-ray diffraction.