

УДК 548.4

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ В КВАРЦЕ, ИМПЛАНТИРОВАННОМ ЦИНКОМ И ОТОЖЖЕННОМ В КИСЛОРОДЕ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2020 г. В. В. Привезенцев^{a, b, *}, А. Н. Палагушкин^b, В. С. Куликаускас^c,
О. С. Зилова^d, А. А. Бурмистров^d, Д. А. Киселев^e, Т. С. Ильина^e,
А. Н. Терещенко^f, А. В. Голубкин^g, А. Ю. Трифионов^h

^a «Научно-исследовательский институт системных исследований РАН», Москва, 117218 Россия

^b Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, Москва, 117218 Россия

^c Научно-исследовательский институт ядерной физики Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

^d Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, 111250 Россия

^e Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, 119049 Россия

^f Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

^g Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет), Москва, 105005 Россия

^h Научно-исследовательский институт физических проблем, Зеленоград, Москва, 124498 Россия

*e-mail: v.privezentsev@mail.ru

Поступила в редакцию 11.12.2019 г.

После доработки 08.02.2020 г.

Принята к публикации 10.02.2020 г.

Представлены результаты синтеза наночастиц металлического цинка и его оксида в аморфном кварце, имплантированном ионами $^{64}\text{Zn}^+$ с дозой $5 \times 10^{16}/\text{см}^2$ и энергией 50 кэВ и отожженном в кислороде с шагом 100°C в течение 1 ч на каждом шаге в диапазоне температур $400\text{--}900^\circ\text{C}$. Для исследования использовались методы электронной растровой и просвечивающей микроскопии в сочетании с энерго-дисперсионной спектроскопией и электронной дифракцией, а также атомно-силовая микроскопия, оптическое пропускание и фотолюминесценция. Обнаружено, что после имплантации на поверхности кварца зафиксированы отдельные Zn-содержащие наночастицы размером менее 100 нм, а внутри образцов – наночастицы металлического Zn размером около 3 нм. Установлено, что по мере отжига имплантированный образец просветляется, поскольку происходит постоянный переход от непрозрачной фазы металлического Zn к прозрачным фазам его оксида и силицида. После отжига при $T = 700^\circ\text{C}$ поверхность кварца становится очень развитой и на ней зафиксированы многочисленные Zn-содержащие наночастицы и кратеры, а в глубине образца формируются наночастицы оксида цинка размером 4.5 нм. При этом на спектре фотолюминесценции образуется пик в форме дублета на длине волны 370 нм, обусловленный фазой ZnO. После отжига при $T = 900^\circ\text{C}$ происходит деградация оксида цинка и образование фазы силицида цинка (виллемит) Zn_2SiO_4 .

Ключевые слова: кварц, имплантация, отжиг, наночастицы, цинк, оксид цинка.

DOI: 10.31857/S1028096020100167

ВВЕДЕНИЕ

Работы по исследованию оксида цинка проводятся сравнительно давно [1]. Однако наночастицы материалов (в том числе и оксида цинка), синтезированные в различных матрицах, вызывают растущий интерес из-за их специфических физических свойств, значительно отличающихся от свойств объемных материалов. Так, наночастицы металлического Zn могут быть использованы в детекторах УФ-излучения [2]. Наночастицы ок-

сида цинка также играют важную роль, поскольку ZnO является прямозонным материалом с шириной запрещенной зоны 3.37 эВ и большой энергией связи между электроном и дыркой в экситоне порядка 60 мэВ. Поэтому такие наночастицы могут использоваться в источниках УФ-излучения [3] и электролюминесцентных дисплеях [4], которые могут работать до температуры 350°C . В соответствии с другими уникальными свойствами ZnO, например, эффектом адсорбции [5], пьезоэлек-

Таблица 1. Элементный состав образца после имплантации, полученный при обработке спектра, показанного на рис. 1

Элементный состав образца	ат. %	масс. %
SiK _{α1}	20.36	27.87
OK _{α1}	56.71	50.51
ZnK _{α1}	3.06	8.93
CK _{α1}	19.87	12.69
Итого	100.00	100.00

тричеством [6], ферромагнетизмом при комнатной температуре [7] и др., наночастицы ZnO, помещенные в различные матрицы, например, Si, кварц, пленка SiO₂ на Si-подложке, пленка Si₃N₄ на Si-подложке, сапфир, смогут найти применение в различных микроэлектронных устройствах [3]. Ранее наночастицы металлического Zn и ZnO были созданы в кварце, имплантированном Zn с последующим отжигом, как термическим, так и фотонным. Отжиг мог быть проведен как в окислительной среде, так и в вакууме [9–12] при дополнительной имплантации кислорода. Метод имплантации был выбран потому, что он является одним из наиболее чистых и гибких технологических способов и позволяет получать концентрации Zn, которые гораздо выше его предельной равновесной растворимости в различных подложках. Это способствует выпадению цинка в преципитаты после имплантации.

В данной работе приведены исследования структуры и свойств кварца, имплантированного цинком, в процессе формирования наночастиц при высокотемпературном отжиге в кварцевой трубе в потоке кислорода.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Высокочистые аморфные кварцевые стекла оптического класса толщиной 0.3 мм были имплантированы ионами ⁶⁴Zn⁺ с энергией 50 кэВ и дозой 5 × 10¹⁶/см². Во время имплантации плотность ионного тока была меньше 0.55 мкА/см², чтобы избежать заметного нагрева кварцевой подложки. Затем образцы были подвергнуты последовательному изохронному отжигу в кислороде (скорость потока составляла 250 л/ч) в температурном диапазоне 400–900°C в течение 1 ч с шагом 100°C на каждом шаге.

Образование и структурную эволюцию образцов в процессе термических отжигов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) MIRA3 (TESCAN) в режимах вторичной эмиссии (ВЭ) электронов и обратно рассеянных электронов (ОРЭ), при этом также использова-

лась энерго-дисперсионная спектроскопия (ЭДС). Изучение топологии поверхности образцов проводилось в полуконтактной моде (AC Air Topography) на сканирующем атомно-силовом микроскопе (АСМ) MFP-3D (Asylum Research) с применением кантилевера марки NSG01 (TipsNano) с жесткостью 5.1 Н/м и резонансной частотой свободных колебаний 150 кГц. Обработка полученных АСМ-изображений осуществлялась с помощью программы Gwyddion [13]. Визуализация и идентификация наночастиц осуществлялась путем изучения поперечных сечений образцов с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Tecnai G2 20 S-Twin (FEI) при ускоряющем напряжении 200 кэВ, оснащенного приставкой для регистрации дифракции электронов (ДЭ) и детектором EDAX для использования ЭДС-микроданализа. Прибор был снабжен высокоугловым кольцевым детектором темного поля (HAADF) для работы в сканирующем ПЭМ (СПЭМ) режиме. В этом режиме исследовались ЭДС-карты распределения элементов и определялись размеры наночастиц. С помощью спектрометра Lambda-14 (Perkin Elmer) в диапазоне 200–900 нм были исследованы спектры оптического пропускания (ОП) имплантированного и отожженных образцов. Дополнительная идентификация фаз, полученных при отжигах имплантированных образцов, проводилась с помощью метода фотолюминесценции (ФЛ) при 300 и 10 К в диапазоне 350–800 нм с использованием накачки He–Cd лазером с длиной волны 325 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

РЭМ и ЭДС-исследования

На рис. 1 представлены РЭМ-ВЭ (топологический контраст) (рис. 1а) и РЭМ-ОРЭ изображение (так называемый Z-контраст) (рис. 1б). На рис. 1а на поверхности образца кварца наблюдаются отдельные яркие частицы (бугорки) с размером до 100 нм. На рис. 1б те же частицы имеют более светлый оттенок по сравнению с окружающим фоном. Это означает, что в их состав входят элементы более тяжелые, чем элементы матрицы кварца, т.е. Si и O, которые дают более высокую эмиссию электронов по сравнению с фоном. На рис. 2 представлен ЭДС-спектр по кадру, из которого следует, что приповерхностный слой образца после имплантации состоит из нескольких элементов: элементов матрицы Si и O, имплантированного Zn и загрязнений углеводородами C. Содержание этих элементов в атомных и массовых процентах приведены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что кроме элементов матрицы кварца Si и O, а также имплантированного Zn, дополнительно зафиксировано загрязнение образца углеводородными соединениями C. По-

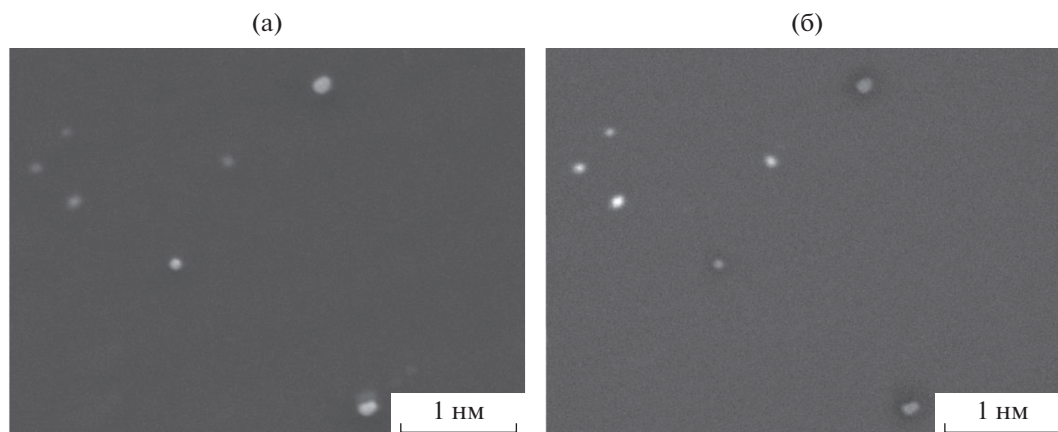


Рис. 1. РЭМ-ВЭ (а) и РЭМ-ОРЭ (б) изображения поверхности образца кварца после имплантации Zn.

следнее связано с недостаточной очисткой атмосферы вакуумной камеры от паров масла, так как при имплантации мы используем масляную откачку. Из представленных выше результатов следует, что яркие частицы (бугорки) на поверхности кремния после имплантации цинка на рис. 1 содержат Zn. Это могут быть как частицы самого Zn (наиболее вероятно, так как температура имплантации была не выше 70°C), так и его оксида ZnO (что менее вероятно). Возможно также, что наблюдаемая частица представляет их смесь, т.е. на изображении приведена Zn-содержащая частица типа $Zn \cdot ZnO$.

После отжигов металлическая фаза цинка переходит в видимом диапазоне света в его прозрачные диэлектрические оксидную и силицидную фазы. Поэтому при РЭМ-исследовании образец сильно заряжается и получить корректные РЭМ-изображения не представляется возможным.

АСМ-исследования

На рис. 3 представлены 2D (рис. 3а) и 3D (рис. 3б) АСМ-изображения поверхности кварца после имплантации Zn. После имплантации поверхность несколько сглаживается за счет распыления, что является общеизвестным фактом. Как видно из этих изображений, поверхность кварца после имплантации цинком достаточно однородна по шероховатости, которая характеризуется следующими параметрами: $R_{ms} = 0.18$ нм, $R_a = 0.14$ нм. Однако на поверхности различаются и отдельные бугорки (светлые пятна на рис. 3а – 2D АСМ-изображение). Эти бугорки можно различить и на 3D АСМ-изображении (рис. 3б).

На рис. 4 представлены 2D (рис. 4а) и 3D (рис. 4б) АСМ-изображения поверхности кварца после отжига в кислороде при температуре 700°C в течение 1 ч. Поверхность характеризуется следующими параметрами: средние значения шероховато-

сти составляют $R_a = 0.25$ нм, $R_{ms} = 0.36$ нм. Из этого следует, что шероховатость поверхности кварца несколько уменьшилась после отжига. Однако, как следует из самих изображений, представленных на рис. 4, несмотря на уменьшение шероховатости в плоскости поверхность структурируется: на ней появляются бугорки и впадины больших по площади размеров, чем после имплантации. Такое структурирование поверхности мы связываем с образованием при отжиге в приповерхностном слое, в частности, вблизи поверхности образца кварца, наночастиц оксида цинка. При этом возможна также диффузия Zn к поверхности образца с образованием его скоплений вблизи поверхности, создающих неровности на самой поверхности. Также возможен вылет цинка в окружающую атмосферу с образованием поверхностных кратеров с размером до 100 нм. Приведенные на вставке к рис. 4 гистограммы распре-

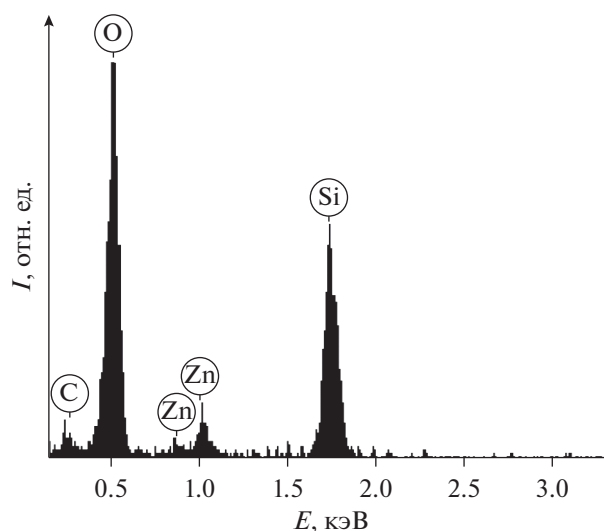


Рис. 2. ЭДС-спектр по кадру на рис. 1.

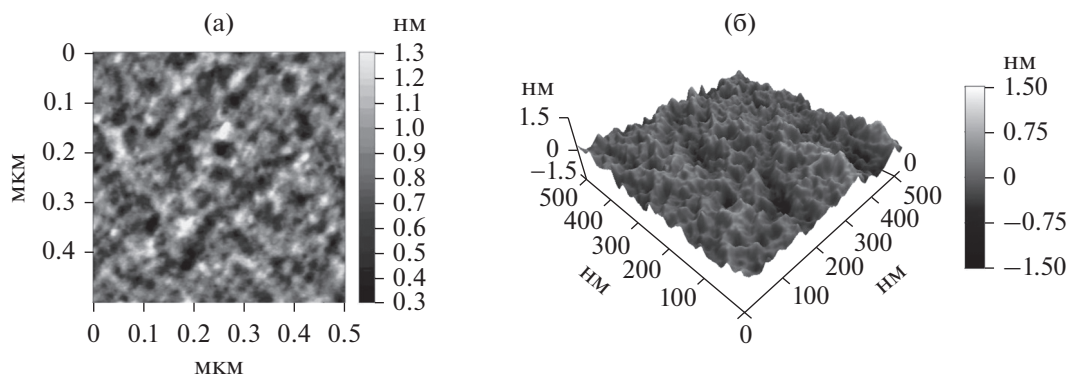


Рис. 3. 2D (а) и 3D (б) АСМ-изображения поверхности кварца после имплантации Zn.

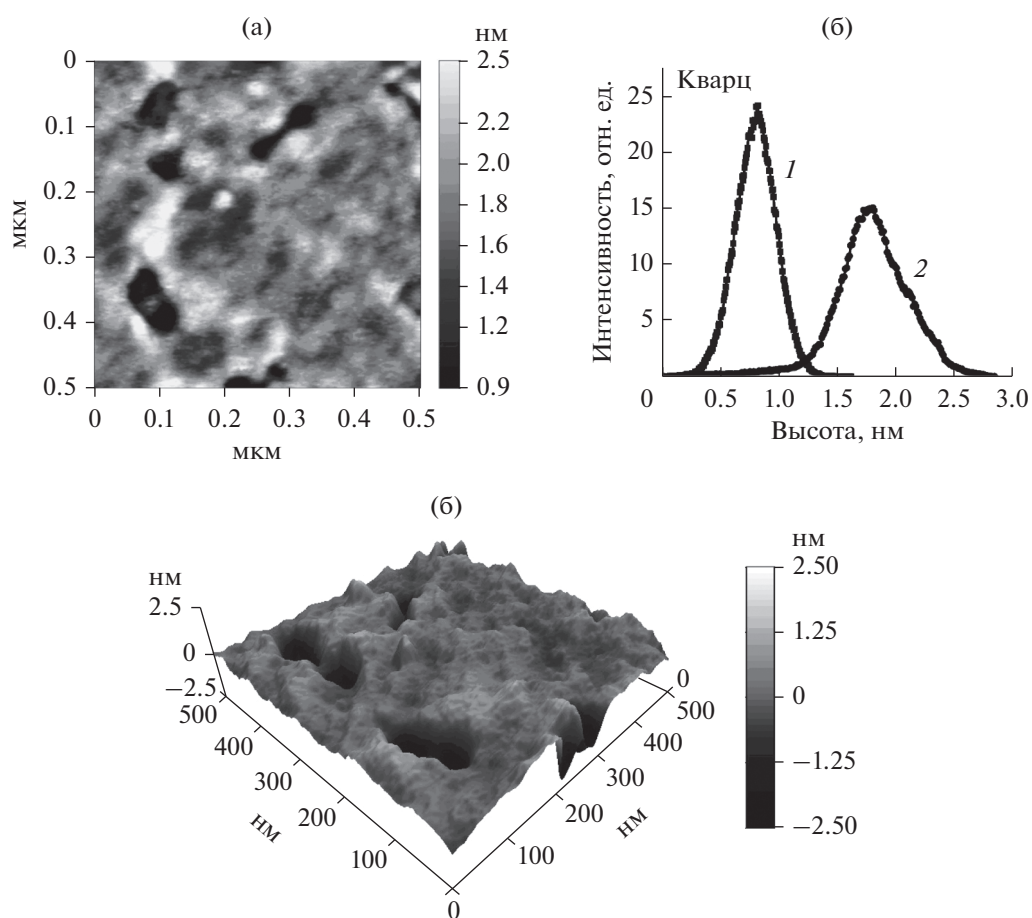


Рис. 4. 2D (а) и 3D (б) АСМ-изображения кварца после отжига в кислороде при 700°C. На вставке представлены высота рельефа после имплантации (1) и после отжига при 700°C (2).

ления высоты рельефа для двух образцов (после имплантации Zn и после отжига при 700°C) подтверждают ранее сделанное заявление об уменьшении общей шероховатости после отжигов.

На рис. 5 приведены топографическое АСМ-изображение и изображение сигнала поверхностного потенциала, полученные в Кельвин-мод

для образца кварца после имплантации цинка при температуре $T = 20-70^\circ\text{C}$. Из полученных изображений следует, что распределение шероховатости на большем кадре (рис. 5а) дает значения $R_{ms} = 0.23 \text{ нм}$, $R_a = 0.18 \text{ нм}$, которые изменились по сравнению с рис. 3а незначительно. Изменение распределения потенциала (рис. 5б), хотя оно

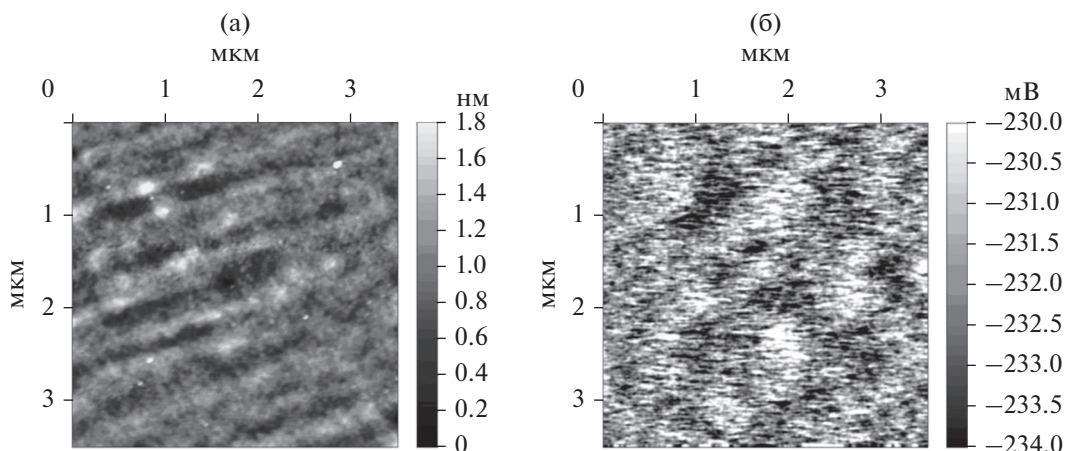


Рис. 5. АСМ 2D-изображения для образца после имплантации Zn, полученные в Кельвин-мод: топографический контраст (а) и распределение поверхностного потенциала (б).

в нашем случае и имеет незначительное (единицы мВ) изменение по кадру, может подтверждать скопление металлических конгломератов Zn после имплантации в приповерхностном слое кварца на глубинах от 20 до 50 нм, что согласуется с моделированием по программе SRIM [14].

Оптическое пропускание

На рис. 6 представлены спектры ОП от УФ-области до края видимой области как для имплантированного, так и для отожженных образцов. В результате имплантации цинка в спектре поглощения создается сильная и широкая полоса (от длины волны около 260 нм до практически ближней инфракрасной области) через всю видимую область, которая приписывается металлической фазе Zn. После отжига при температуре 600°C наблюдается значительно увеличение ОП во всей наблюдаемой области. Небольшой изгиб кривой ОП, наблюдаемый в диапазоне 330–380 нм, при котором ОП снижает скорость роста по всему спектру, приписывается пику поглощения экситонов, связанному с прорастанием в кварце фазы ZnO. После отжига в кислороде при $T = 800^\circ\text{C}$ в спектре ОП сформировался резкий интервал 320–380 нм с постоянным пропусканием, то есть край поглощения исчез из-за полного образования фазы ZnO. Поскольку поглощение в видимой области за счет металлической фазы Zn полностью исчезает, металлические фазы Zn преобразовались в прозрачные фазы ZnO и Zn_2SiO_4 на поверхности образца и внутри него, а в спектре ОП можно увидеть почти постоянную величину в направлении максимума 100%.

Фотолюминесценция

На рис. 7 представлены спектры ФЛ имплантированного (рис. 7а) и отожженного в кислороде образцов (рис. 7б) в температурном диапазоне 400–900°C с шагом 100°C. На вставке изображения можно видеть в имплантированном состоянии очень слабый центр тяжести сигнала ФЛ при 420 нм из-за образования радиационных точечных дефектов и их кластеров как в кварцевой подложке, так и в аморфных металлических наночастицах Zn (гало на электронограмме на вставке к рис. 8б). После первого термического отжига при 400°C сигнал ФЛ несколько возрос, но его максимум несколько сдвинулся со своего места из-за образования ФЛ-полосы, обусловленный дефектами в оксиде цинка (междоузельные атомы цин-

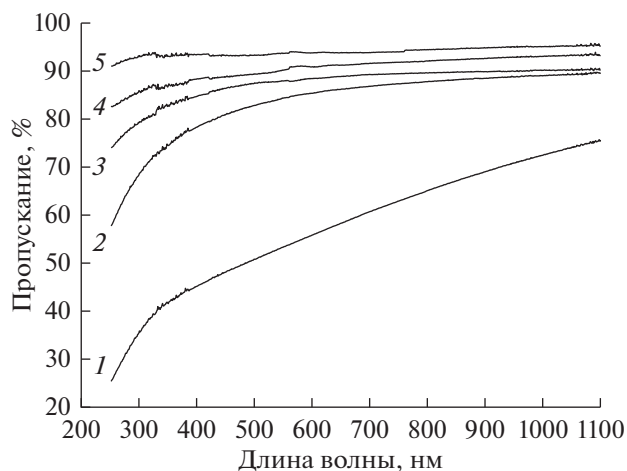


Рис. 6. Спектры оптического пропускания в образцах: после имплантации – 1; после отжигов в течение 1 ч в кислороде при температуре (2), 400, (3) 600, (4) 800°C.

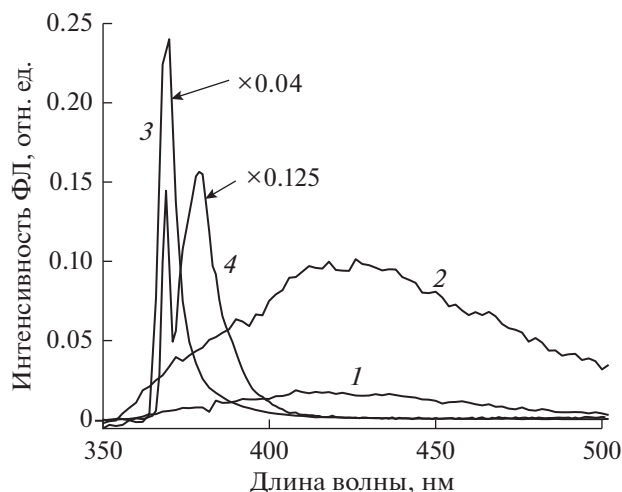


Рис. 7. Спектры фотолюминесценции для имплантированного Zn и для отожженных в кислороде образцов: после имплантации – 1, после отжига при температуре 400°C – 2, 600°C – 3, 800°C – 4.

ка и кислородные вакансии [2]). Однако после окисления при $T = 600^\circ\text{C}$ был достигнут гигантский максимум ФЛ на длине волны 370 нм, что естественно связано с экситонной рекомбинацией в фазе ZnO.

Таким образом, после отжига в кислороде при этой температуре в течение 1 ч, появляется устойчивая фаза ZnO в кварцевой матрице. После следующего отжига в кислороде в течение 1 ч при температуре 800°C максимум на спектре ФЛ несколько уменьшается, но появляется пик на длине 384 нм – это вторые фоновые реплики. В длинноволновой области после этой стадии отжига

появляется слабый максимум при 520 нм, что обычно связано со стехиометрическими дефектами в самих наночастицах ZnO, главными из которых являются кислородные вакансии и межузельные атомы цинка [2]. Соотношение интенсивности ФЛ между линией экситонной рекомбинации и зеленой полосой ФЛ, обусловленной дефектами, зависит от качества ZnO, и обычно эти две составляющие спектра ФЛ сосуществуют друг с другом. После отжига при $T = 800^\circ\text{C}$ зеленая полоса ФЛ, связанная с дефектами, становится несколько большей, а ее выход – немного меньше. Увеличение интенсивности зеленой полосы может быть связано не только с деградацией фазы ZnO, но и с превращением ее в фазу Zn_2SiO_4 .

Просвечивающая электронная микроскопия

На рис. 8 показаны панорамные изображения ПЭМ (рис. 8а) и ПЭМ ВР (рис. 8б) в середине слоя Zn в приповерхностном слое кварца после имплантации. Яркая светлая полоса на рис. 8а является артефактом, связанным с получением экспериментальных образцов с помощью фокусированных ионных пучков (ФИПов). Область, соответствующая имплантированному цинку, находится ниже и отчетливо видна в середине рисунка (рис. 8а). Согласно расчетным данным по программе SRIM, распределение Zn является нормальным и имеет максимальную концентрацию на глубине проективного пробега $R_p = 40$ нм при страгглинге 15 нм [14]. Область наночастиц Zn хорошо различима и на ПЭМ ВР изображении (рис. 8б), причем аморфное состояние металлических наночастиц Zn подтверждается этим изображением, на котором следы кристаллических

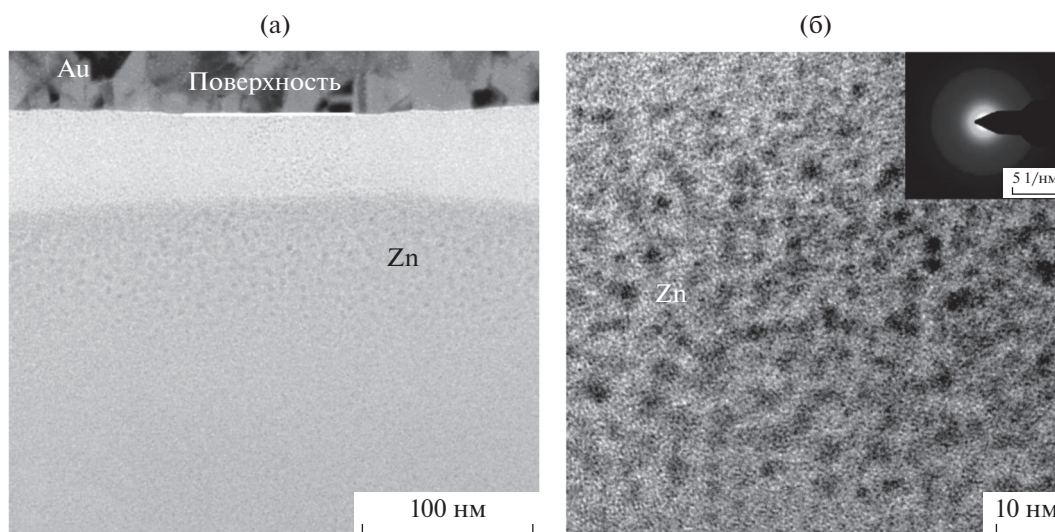


Рис. 8. Панорамное ПЭМ-изображение (а) и ПЭМ- ВР-изображение (б) для имплантированного образца с центром на глубине около 40 нм. На вставке показан образ Фурье для этого изображения.

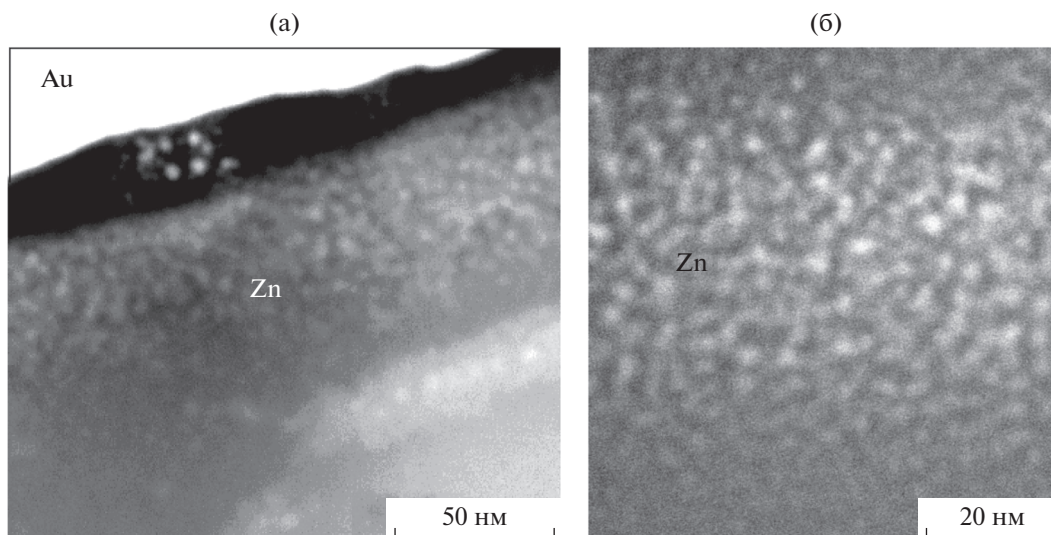


Рис. 9. Панорамное СПЭМ-изображение (а) и СПЭМ- ВР-изображение (б) для имплантированного образца с центром на глубине около 40 нм.

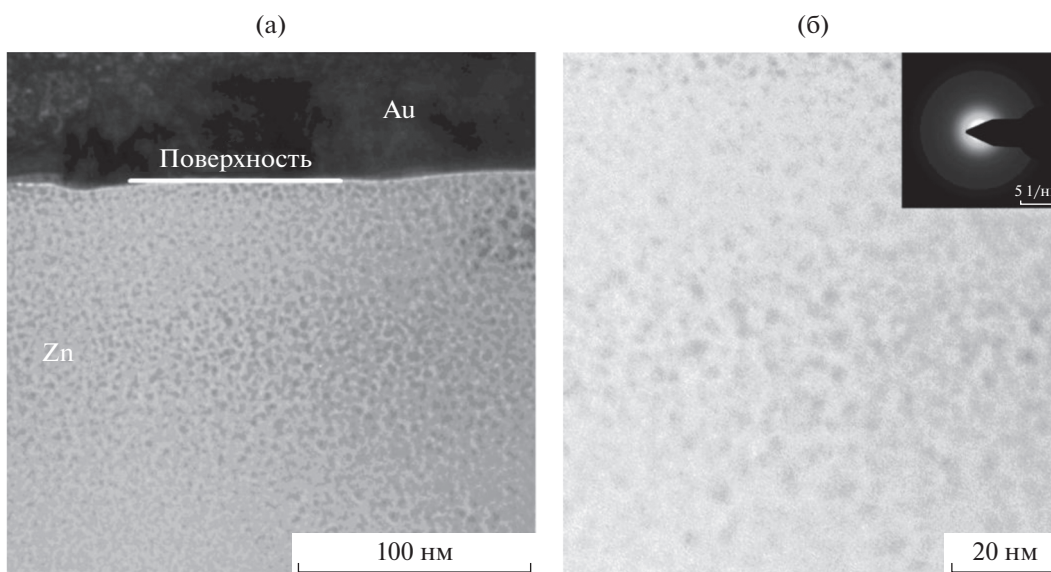


Рис. 10. Панорамное ПЭМ-изображение (а) и ПЭМ- ВР-изображение (б) для слоя с наночастицами цинка в образце, отожженном при 800°С.

плоскостей Zn не просматриваются, а электронограмма соответствующего слоя представляет из себя гало (вставка на рис. 8б).

На рис. 9 показаны панорамное сканирующее ПЭМ (СПЭМ) изображение (рис. 9а) и СПЭМ ВР изображение (рис. 9б) в середине слоя Zn после имплантации. Присутствие Zn в форме наночастиц установлено по изменению контраста на сканирующем ПЭМ (СПЭМ) изображении (рис. 9). Распределение диаметров наночастиц цинка является нормальным и среднее значение диаметра составляет около 3 нм. Это определено на СПЭМ

ВР изображении (рис. 9б) с использованием программы STIMAN 3D [15].

На рис. 10 представлены изображения ПЭМ (рис. 10а) и ПЭМ ВР (рис. 10б) в центре слоя, содержащего Zn, для образца после отжига в кислороде при 700°С в течение 1 ч. На рис. 10а хорошо различимы Zn-содержащие наночастицы. На рис. 10б видно, что эти наночастицы являются аморфными, так как атомные плоскости не просматриваются, а электронная дифракционная картина на вставке рис. 10б представляет собой гало.

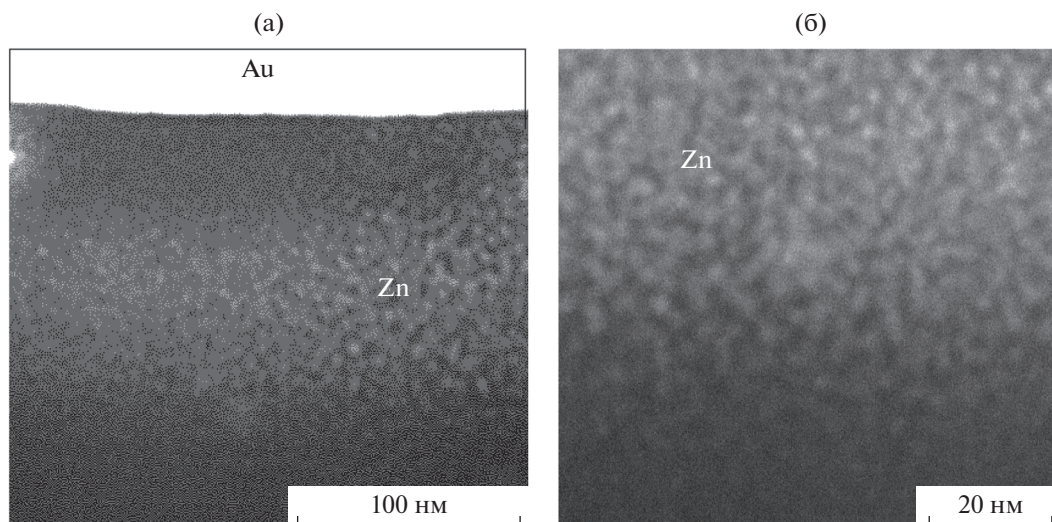


Рис. 11. Панорамное СПЭМ-изображение (а) и СПЭМ- ВР-изображение (б) для слоя с наночастиц цинка в образце, отожженном при 800°С.

На рис. 11 представлены обзорное СПЭМ (рис. 11а) изображение и СПЭМ ВР изображение (рис. 11б) в середине слоя Zn для образца после отжига в кислороде при 800°С в течение 1 ч. Изменение контраста на СПЭМ-изображении свидетельствует о наличии Zn-содержащих наночастицы (рис. 11а) Распределение диаметров Zn-содержащих наночастиц является нормальным и среднее значение диаметра Zn-содержащих наночастиц, определенное по изображению на рис. 11б с использованием программы STIMAN 3D [15], составляет 4.5 нм.

На рис. 12 показан ЭДС-спектр в середине слоя Zn на расстоянии 30 нм от поверхности для образца, отожженного при 700°С в течение 1 ч. На этом спектре мы видим пики $ZnL_{\alpha 1}$ и $ZnL_{\alpha 2}$ при 1.0117 и 1.0347 кэВ, $ZnK_{\alpha 1}$ и $ZnK_{\alpha 2}$ при 8.63886 и 8.61578 кэВ, соответственно, и, наконец, пик

$ZnK_{\beta 1}$ при 9.5720 кэВ. Полученные результаты являются наглядным подтверждением наличия Zn в отожженном образце. Кроме того, на ЭДС-спектре присутствуют пики элементов матрицы кварца, а, именно, Si и O, а также загрязнения углеводородами C. Следует отметить, что примесь меди, входящая в состав оснастки используемого исследовательского оборудования, часто соседствует с цинком, поэтому ее появление на спектре не удивительно.

Наблюдаемые на ПЭМ и СПЭМ после отжига при $T = 700^{\circ}\text{C}$ наночастицы состоят из фазы ZnO. При более высоких температурах отжига (800°С и выше) могут появляться другие силикатные и силицидные фазы цинка, например, $ZnSiO_3$, или $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$, или предпочтительнее самая высокотемпературная фаза: виллемит $Zn_2\text{SiO}_4$. Очевидно, что атомы Zn во время высокотемпературного ступенчатого отжига перемещаются из своего положения после имплантации (максимум на глубине $R_p = 40\text{ нм}$) в основном к поверхности, которая является для них неограниченным стоком.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

После имплантации кварца ионами $^{64}\text{Zn}^+$ с энергией 50 кэВ и дозой $5 \times 10^{16}/\text{см}^2$ на глубине около $R_p = 40\text{ нм}$ были синтезированы наночастицы аморфного металлического Zn со средним диаметром около 3 нм.

В процессе последовательных изохронных ступенчатых отжигов в кислороде в течение 1 ч на каждом шаге в 100°С в температурном диапазоне от 400 до 900°С происходило просветление образцов, связанное с фазовым превращением металлического Zn в его прозрачную диэлектрическую

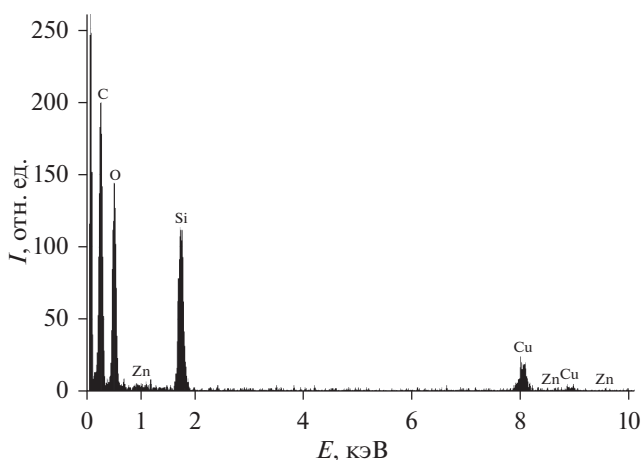


Рис. 12. ЭДС-спектр для образца после отжига при $T = 700^{\circ}\text{C}$.

оксидную (ZnO) и силицидную фазы ($ZnSiO_3$, β - Zn_2SiO_4 и Zn_2SiO_4).

После отжига при $T = 700^\circ C$ Zn-содержащие наночастицы состояли преимущественно из фазы ZnO , имели аморфную структуру и средний размер 4.5 нм.

После отжига при $T = 800^\circ C$ и выше наночастицы состоят преимущественно из фазы Zn_2SiO_4 .

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках госзадания ФНЦ ФГУ “НИИСИ РАН” № 0065-2019-(AAA-A19-119011590090-2). Работа частично финансировалась в рамках госзадания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН и ИФТТ РАН, а также Минобрнаукой РФ для НИТУ “МИСиС” по проекту № 11.9706.2017/7.8. Выражаем благодарность В.Н. Соколову и О.В. Разгулиной за помощь в определении размеров НЧ по программе STIMAN 3D.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмина И.П., Никитенко В.А. Оксид цинка. Получение и свойства, М.: Наука, 1984. 165 с.
2. Özgür Ü., Alivov Ya.I., C. Liu C. et al. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 041301.
3. Litton C.W., Collins T.C., Reynolds D.S. Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Application. Chichester: Wiley, 2011. 386 p.
4. Amekura H., Kishimoto N. Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology / Ed. Zhiming M. Wang. 2009. V. 5. P. 23.
5. Liu Y.X., Y.C. Liu Y.C., Shen D. et al. // J. Cryst. Growth. 2002. V. 240. P. 152.
6. Zatsepin D., Zatsepin A., Boukhalov D.W. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2016. V. 432. P. 183.
7. Straumal B.B., Mazilkin A.A., Protasova S.G. et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 205206.
8. Smestad G.P., Gratzel M. // J. Chem. Educ. 1998. V. 75. P. 752.
9. Jiang C.Y., Sun X.W., Lo G.Q. et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 263501.
10. Li C., Yang Y., Sun X.W. et al. // Nanotechnology. 2007. V. 18. P. 135604.
11. Chu S., Olmedo M., Yang Zh. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 181106.
12. Privezentsev V.V., Makunin A.V., Batrakov A.A. et al. // Semiconds., 2018. V. 52. P. 645.
13. <http://www.gwyddion>.
14. Ziegler J.F., Biersack J.P. SRIM 2008 (<http://www.srim.org>).
15. Соколов В.Н., Юрковец Д.И., Разгулина О.В., Мельник В.Н. // Известия РАН. Сер. физ. 2004. Т. 68. С. 1332.

Nanoparticle Formation in Zinc Ion Implanted Quartz during Oxidation at Elevated Temperatures

V. V. Privezentsev^{1, 2, *}, A. N. Palagushkin², V. S. Kulikauskas³, O. S. Zilova⁴, A. A. Burmistrov⁴, D. A. Kiselev⁵, T. S. Ilina⁵, A. N. Tereshchenko⁶, A. V. Golubkin⁷, A. Yu. Trifonov⁸

¹Federal State Institution, Federal Research Center “Scientific Research Institute of System Analysis of the RAS”, Moscow 117218 Russia

²Valiev Institute of Physics and Technology of the RAS, Moscow 117218 Russia

³Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991 Russia

⁴National Research University “Moscow Power Engineering Institute”, Moscow, 111250 Russia

⁵National Research Technological University “MISiS”, Moscow, 119049 Russia

⁶Institute of Solid-State Physics of the RAS, Chernogolovka, Moscow Region 142432 Russia

⁷Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005 Russia

⁸Scientific Research Institute of Physical Problems, Zelenograd, Moscow, 124498 Russia

*e-mail: v.privezentsev@mail.ru

The results of the synthesis of metallic zinc nanoparticles and its oxide in amorphous quartz implanted with $^{64}Zn^+$ ions with an energy 50 keV and a dose of $5 \times 10^{16}/cm^2$ and isochronous annealed in oxygen with a step of $100^\circ C$ for 1 hour at each step in the temperature range of $400-900^\circ C$ are presented. For the study we used the methods of electron scanning and transmission microscopy in combination with energy-dispersive spectroscopy and electron diffraction, as well as atomic force microscopy, optical transmission and photoluminescence. It was found that after implantation, a few Zn-containing NPs with a size of less than 100 nm were fixed on the quartz surface, and metal Zn NPs with a size of about 3nm were fixed inside the sample body. It was established that during the annealing proceeds, the implanted sample becomes more transparent as a constant transition from the opaque phase of metallic Zn to the transparent phases of its oxide and silicide occurs. After annealing at $700^\circ C$, the quartz surface becomes very developed and numerous Zn-containing NPs and craters are fixed on it; zinc oxide nanoparticles with a size of 4.5 nm are formed in the sample body. In this case, a photoluminescence peak in the form of a doublet at a wavelength of 370 nm due to the ZnO phase is formed on the spectrum. After annealing at $900^\circ C$, zinc oxide phase degrades and a willemite phase of Zn_2SiO_4 is formed.

Keywords: quartz, implantation, annealing, nanoparticles, zinc, zinc oxide.