

УДК 548.4

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ КВАРЦА, ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНО ИМПЛАНТИРОВАННОГО ЦИНКОМ И ФТОРОМ

© 2021 г. В. В. Привезенцев<sup>а, \*</sup>, А. А. Фирсов<sup>а</sup>, О. С. Зилова<sup>б</sup>, Д. А. Киселев<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Федеральный научный центр “Научно-исследовательский институт системных исследований Российской академии наук”, Москва, 117218 Россия

<sup>б</sup>Национальный исследовательский университет “Московский энергетический институт (МЭИ)”, Москва, 111250 Россия

<sup>с</sup>Национальный исследовательский технологический университет “Московский институт стали и сплавов (МИСиС)”, Москва, 119049 Россия

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

Поступила в редакцию 22.11.2020 г.

После доработки 25.01.2021 г.

Принята к публикации 30.01.2021 г.

В работе представлено исследование структуры и состава кварца, последовательно имплантированного Zn и F и отожженного в инертной среде Ag. Пластины плавленого кварца с размером  $10 \times 10$  мм были имплантированы с дозой  $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  сначала ионами  $^{64}\text{Zn}^+$  с энергией 50 кэВ, а затем ионами  $^{19}\text{F}^+$  с энергией 17 кэВ. При имплантации плотность ионного тока не превышала  $0.5 \text{ мкА/см}^2$ , что бы перегрев пластин по сравнению с комнатной температурой не превышал  $50^\circ\text{C}$ . Далее образцы отжигались при температурах 400, 600, 700 и  $800^\circ\text{C}$  в среде Ag в течение одного часа. Обнаружено, что после Zn/F-имплантации на поверхности кварца формируются Zn-содержащие наночастицы размером в пределах 30–70 нм. Наличие фазы Zn цинка подтверждается ЭДС-спектром для  $\text{Zn}L_{\alpha 1,2}$ -линии. После Zn/F имплантации параметры шероховатости поверхности кварца составляют: среднее значение  $R_a = 0.14$  нм, а среднеквадратичное  $R_{\text{ms}} = 0.11$  нм. После отжига при температуре  $700^\circ\text{C}$  шероховатость увеличивается:  $R_a = 0.45$  нм, а  $R_{\text{ms}} = 0.36$  нм. После отжига при  $T = 700^\circ\text{C}$  максимум концентрации атомов Zn в кварцевой подложке составляет 5.5 ат. % и соответствует глубине 25 нм, а максимум концентрации атомов F – 1.6 ат. % и соответствует глубине 9 нм. После отжига при  $700^\circ\text{C}$  Zn находится в окисленном состоянии  $\text{ZnO}_x$  как на поверхности кварца, так и в его объеме.

**Ключевые слова:** кварц, Zn/F имплантация, наночастицы, отжиг, ZnO, растровая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия/оже-электронная спектроскопия.

DOI: 10.31857/S102809602108015X

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наночастицы оксидов металлов в прозрачных матрицах широко изучаются из-за их возможного применения в микро- и оптоэлектронных устройствах [1]. Особый интерес представляют наночастицы оксида цинка, поскольку ZnO является прямозонным материалом с шириной запрещенной зоны 3.37 эВ и имеет большую энергию связи электрона и дырки в экситоне (60 мэВ). Наночастицы оксида цинка, сформированные в различных матрицах, смогут найти применение в современной оптоэлектронике, в частности, с их помощью можно получать УФ-излучение с длиной волны  $\lambda = 380$  нм при температуре до  $350^\circ\text{C}$ . Поэтому матрицы с наночастиц из оксида цинка смогут найти широкое применение в таких современных оптоэлектронных устройствах, как УФ-лазеры и светодиоды [2], электролюминесцентные дисплеи [3]. Перспек-

тивно применение ZnO также в солнечных элементах [4], в сенсорных газовых устройствах [5], приборах памяти (мемристорах) [6], в приборах спинтроники, так как обнаружено, что ZnO в форме наночастиц обладает ферромагнетизмом уже при комнатной температуре [7], для медико-биологических целей и экологии [8–11] и т.п.

Обычно наночастицы оксида цинка в кварце создаются с помощью имплантации Zn и дальнейшего термического окисления подложки [12–15]. Этот метод позволяет получать концентрации цинка в кварце в максимуме нормального распределения до значения  $N_{\text{Zn}} = 1 \times 10^{22}/\text{см}^3$  (25 ат. %), что гораздо больше значения их предельной равновесной растворимости, которая составляет, например, в кремнии  $N_{\text{Zn}}^{\text{lim}} = 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$  [16] при температуре диффузии  $1350^\circ\text{C}$ . С другой стороны, можно проводить совместную имплантацию

ионов Zn и O и последующей отжиг в нейтральной или инертной средах [17] или в вакууме.

В настоящей работе исследуются структура и химический состав кварца, последовательно имплантированный ионами Zn и F и отжигом в инертной среде. Оптические свойства этого материала были исследованы ранее [18].

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Кварцевые пластины толщиной 200 нм были имплантированы с дозой  $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  сначала ионами  $^{64}\text{Zn}^+$  с энергией 50 кэВ, а затем ионами  $^{19}\text{F}^+$  с энергией 17 кэВ с той же дозой. Согласно SRIM вычислениям [19] проекционный пробег для обоих ионов при выбранных условиях имплантации составлял около 40 нм. При имплантации ионный ток не превышал  $0.5 \text{ мкА/см}^2$ , чтобы перегрев пластин по сравнению с комнатной температурой был не более  $50^\circ\text{C}$ . Далее пластины резались на образцы размером  $10 \times 10 \text{ мм}$  и отжигались при температурах 400, 600, 700 и  $800^\circ\text{C}$  в нейтральной среде Ag в течение 1 ч при каждой температуре.

Морфологию образцов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) MIRA3 (TESCAN) в режимах вторичной эмиссии (ВЭ) электронов и обратно рассеянных электронов (ОРЭ), а также была использована энергодисперсионная спектроскопия (ЭДС). Поскольку диэлектрический образец кварца может заряжаться электронным лучом при РЭМ-исследовании, то при пробоподготовке образца на поверхность образца напыляли слой углерода для стока заряда.

Визуализация поверхности образцов проводилась с помощью сканирующего зондового микроскопа MFP-3D (Asylum Research) в полуконтактной (AC Air Topography) моде с применением кантилевера марки HA\_NC/Pt (Tipsnano, Россия) жесткостью 3.5 Н/м и резонансной частотой свободных колебаний 140 кГц. Обработка полученных изображений осуществлялась в программе Gwyddion [20].

Химическое состояние примесей и их концентрационные профили исследовали с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектрометра (РФЭС) PHI5500Versa Probe II. Исследовались РФЭС-спектры и оже-электронные спектры (ОЭС). Для послыдного анализа использовали травление образца ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 2 кэВ, растр травления имел размер  $2 \times 2 \text{ мм}$ . Скорость травления в данном режиме, определенная на термическом оксиде кремния, составляла  $9 \pm 1 \text{ нм/мин}$ .

При измерении РФЭС/ОЭС-спектров источником возбуждения было монохроматизированное  $\text{AlL}_\alpha$ -излучение ( $h\nu = 1486.6 \text{ эВ}$ ) с мощностью 50 Вт. Диаметр пучка был равен 200 мкм. Область

анализа составляла  $600 \times 200 \text{ мкм}$  при использовании нейтрализатора. Атомные концентрации определяли методом факторов относительной элементной чувствительности по обзорным спектрам. Концентрации определяли по измеренным интегральным интенсивностям следующих линий: C1s, O1s, Si2s, Zn2p<sub>3/2</sub>, F1s. Энергии связи  $E_{\text{св}}$  РФЭС-линий C1s, O1s, Si2p, F1s определяли по спектрам высокого разрешения, снятым при энергии пропускания анализатора 23.5 эВ и плотности сбора данных 0.2 эВ/шаг. Положение линий РФЭС цинка Zn2p<sub>3/2</sub> ( $E_{\text{св}}$ ) и линий оже-перехода цинка LM45M45 ( $E_{\text{кин}}$ ) определяли при энергии пропускания анализатора 29.35 эВ и плотности сбора данных 0.25 эВ/шаг. Аппроксимацию спектров выполняли методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса–Лоренца. Калибровку шкалы  $E_{\text{св}}$ , проводили по линиям Au4f – 84.0эВ и Cu2p<sub>3/2</sub> – 932.6 эВ. Корректировку шкалы  $E_{\text{св}}$  при обработке настоящих данных проводили по спектру Si2p кварца – 103.3 эВ, при этом  $E_{\text{св}}$  для линии C1s адсорбированного углерода составляла 285.0 эВ. Погрешность определения энергии связи и кинетической энергии составляла  $\Delta E = \pm 0.2 \text{ эВ}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Исследования поверхности методом растровой электронной микроскопии*

На рис. 1 представлены два РЭМ-изображения поверхности кварца после Zn/F-имплантации: одно в режиме РЭМ-ВЭ (рис. 1а), а другое в режиме РЭМ-ОРЭ (рис. 1б) при одном и том же увеличении и на одном кадре. На рис. 1а в режиме РЭМ-ВЭ (топологический контраст) на поверхности кварца видны яркие пятна с размером в пределах 30–70 нм, т.е. частицы на поверхности кремниевой подложки (бугорки). На рис. 1б в режиме РЭМ-ОРЭ (Z-контраст) частицы также хорошо контрастируют на общем фоне. Это свидетельствует о том, что в состав этих частиц входят элементы более тяжелые, чем Si и O. Иначе говоря, исходя из состава примесей, это Zn-содержащие частицы (преимущественно Zn, так как температура имплантации была невелика по сравнению с комнатной). На рис. 2 представлен ЭДС-спектр, полученный с области, представленной на рис. 1, из которого следует, что в матрице кварца присутствуют несколько элементов: имплантированные элементы Zn и F, а также C. Их численные значения приведены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что в образце кроме элементов матрицы кварца Si и O, имплантированных элементов Zn и F, также зафиксировано загрязнение углеводородами. Последнее связано с недостаточной очисткой атмосферы вакуумной камеры

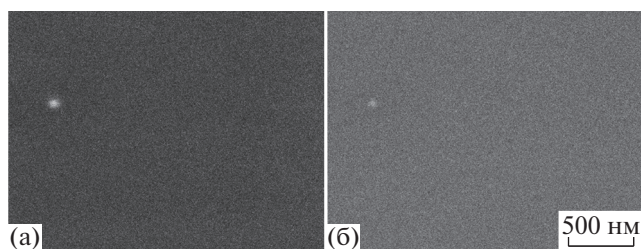


Рис. 1. РЭМ-ВЭ (а) и РЭМ-ОРЭ (б) образца кварца после Zn/F-имплантации.

от паров масла, так как мы использовали масляную откачку. После всего изложенного становится ясно, что яркие частицы на рис. 1 являются Zn-содержащими частицами. Это могут быть как частицы самого Zn, так и его оксида ZnO, что менее вероятно, так как температура внедрения была небольшая. Возможно также, что наблюдаемая частица представляет их смесь, т.е. Zn и ZnO.

В табл. 1 представлен состав имплантированного слоя по данным ЭДС-спектроскопии, соответствующий спектру, представленному на рис. 2. Из таблицы следует, что содержание имплантированных элементов, а именно Zn и F, соответственно составляет 11.42 и 4.08 ат. %. Иначе говоря, на поверхности кварца нами визуализированы НЧ, которые состоят преимущественно из металлического Zn.

На рис. 3 приведены РЭМ-ВЭ (рис. 3а) и РЭМ-ОРЭ (рис. 3б) изображения поверхности имплантированной Zn/F кварцевой подложки после отжига в вакууме при температуре 700°C. Из рис. 3а следует, что в режиме топологического контраста на изображении наблюдаются в основном светлые пятна с небольшим контрастом, т.е. невысокие бугорки на поверхности подложки. На рис. 3б представлено изображение той же площади, но уже в режиме Z-контраста. На этом рисунке наблюдаются в основном те же самые, что и на рис. 3а, светлые со слабым контрастом пятна — бугорки на поверхности подложки. По-прежнему, на поверхности кварца наблюдаются Zn-содержащие частицы. Поскольку их контраст стал меньше, то можно сделать заключение, что содержание самого тяжелого из присутствующих элементов, т.е. Zn, в этих бугорках уменьшилось. Отсюда следует, что, по всей видимости, эти бугорки состоят преимущественно из оксида цинка ZnO. Из анализа изображения на рис. 3 следует, что размеры НЧ составляют менее 50 нм.

На рис. 4 представлен ЭДС-спектр, полученный в результате анализа области, показанной на рис. 3. Из рис. 4 следует, что ЭДС-спектр ожидаемо состоит из нескольких элементов: Si и O — элементов матрицы, имплантированных элементов Zn и

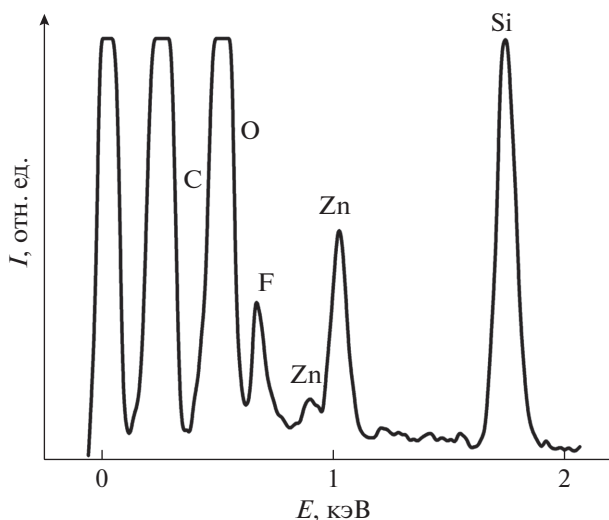


Рис. 2. ЭДС-спектр образца кварца после Zn/F-имплантации, полученный с области, представленной на рис. 1.

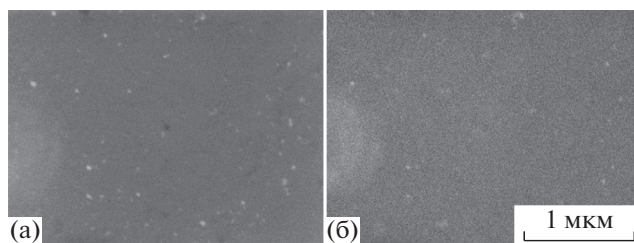


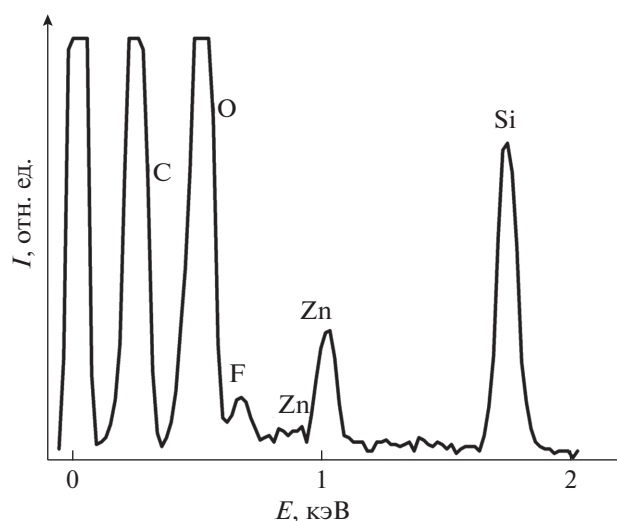
Рис. 3. РЭМ-ВЭ (а) и РЭМ-ОРЭ (б) изображения поверхности образца кварца после отжига в Ag при температуре 700°C в течение 1 часа.

F, а также имеет место загрязнение углеводородами C. Элементный состав приведен в табл. 2.

Из анализа данных табл. 2 следует, что содержание имплантированных элементов (Zn и F) соответственно составляет 2.54 и 2.10 ат. %. Отсюда становится ясно, что визуализированные на рис. 3. на поверхности кварца светлые со слабым контрастом пятна являются Zn-содержащими НЧ, преимущественно состоящими из оксида цинка ZnO.

Таблица 1. Элементный состав подложки после Zn/F имплантации

Элемент	C	O	F	Si	Zn	Сумма
ат. %	35.39	28.27	4.08	20.84	11.42	100.00
масс. %	50.41	30.23	3.68	17.70	2.99	100.00



**Рис. 4.** ЭДС-спектр образца кварца после отжига в Ar при температуре 700°C, полученный с области, представленной на рис. 3.

**Таблица 2.** Элементный состав подложки после отжига при  $T = 700^\circ\text{C}$

Элемент	C	O	F	Si	Zn	Сумма
ат. %	46.86	35.12	2.10	15.37	2.54	100.00
масс. %	32.98	35.93	2.34	22.01	9.75	100.00

#### Анализ топологии поверхности на атомно-силовом микроскопе

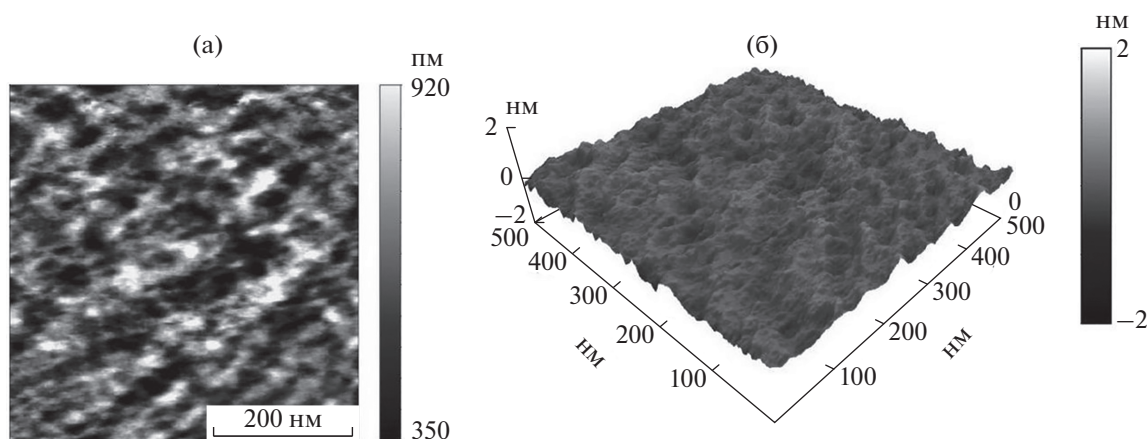
На рис. 5 представлены 2D- и 3D-изображения поверхности кремния после имплантации Zn/F. В этом случае поверхность характеризуется следующими параметрами:  $R_a = 0.14$  нм, а  $R_{ms} = 0.11$  нм. Она более гладкая по сравнению с поверхностью исходной кварцевой подложки из-за явления

распыления верхнего слоя, что хорошо известно из литературы.

На рис. 6 представлены 2D (рис. 6а) и 3D (рис. 6б) АСМ-изображения поверхности имплантированного кварцевого образца после отжига при температуре 800°C в течение 1 часа в среде Ar. Поверхность характеризуется следующими параметрами: среднее значения неоднородности поверхности составляют  $R_a = 0.45$  нм, а  $R_{ms} = 0.36$  нм. Из сравнения данных рис. 5, 6 следует, что шероховатость поверхности кварцевого образца несколько увеличилась после отжига от ее состояния сразу после Zn/F имплантации.

На рис. 7 представлены зависимости высоты шероховатости после Zn/F-имплантации (1) и после отжига в Ar при температурах 600°C (2) и 800°C (3). Как следует из рисунка, после имплантации максимум высоты шероховатости находится при 0.5 нм, причем распределение высот достаточно узкое. После отжига при 600°C максимум распределения высот увеличился до значения 16 нм, при этом распределение высот достаточно уширено. А после отжига при 800°C максимум распределения высот уменьшается до 1.5 нм, а форма распределения сужается.

Относительно размеров неоднородностей поверхности в плоскости можно отметить, что они тоже увеличились, т.е. поверхность структурируется. Такое структурирование поверхности в плоскости мы связываем с образованием латентных областей внутри кварцевой матрицы после отжига, который сопровождается формированием НЧ оксида цинка. При этом возможна диффузия Zn к поверхности образца, образованием его скоплений вблизи поверхности, создающих неровности на самой поверхности. Также возможен вылет цинка в окружающую атмосферу с образованием поверхностных пор (кратеров) небольших размеров (около 10 нм).



**Рис. 5.** 2D (а) и 3D (б) АСМ-изображение поверхности кварца после Zn/F-имплантации.

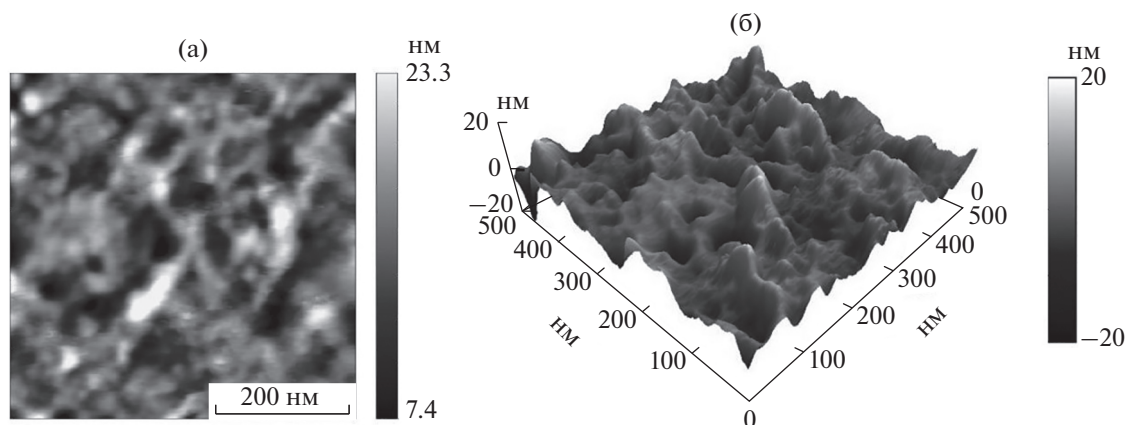


Рис. 6. 2D (а) и 3D (б) АСМ-изображения поверхности образца кварца после отжига при 600°C в течение 1 ч в Аг.

*РФЭС/ОЭС анализ  
элементного и фазового состава*

На рис. 8 представлены профили концентраций в образце после Zn/O-имплантации для кремния, кислорода, цинка и загрязняющей примеси углерода, а также фтора. Их измерения были остановлены после прохождения максимума концентрации имплантированного цинка. На поверхности кварца были обнаружены кремний, кислород, цинк и примесь углерода (табл. 1), а также другие элементы в незначительной концентрации. Установлено, что на концентрационных профилях для этого образца максимум концентрации атомов Zn составляет 5.5 ат. % и расположен на глубине 25 нм, а максимум концентрации атомов F – 1.6 ат. % и находится на глубине 9 нм.

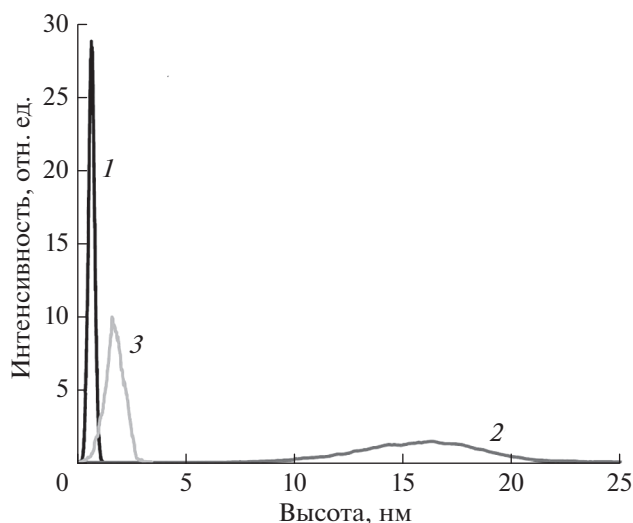


Рис. 7. Шероховатости поверхности после Zn/F-имплантации (1) и после отжига в течение 1 часа в Аг: 2 – 600°C, 3 – 800°C.

После отжига при 600°C на поверхности кварца были обнаружены кремний, кислород, цинк и примесь углерода (табл. 1), а также другие элементы в незначительной концентрации. Примеси фтора F на поверхности образца обнаружено не было. На глубине 31.5 нм произошло значительное уменьшение содержания углерода, увеличение концентрации кислорода и кремния, а также цинка. Следует отметить, что на этой глубине зафиксирована и примесь фтора. На рис. 9. представлены обзорные РФЭС-спектры образца после отжига в Аг при температуре 600°C: глубина  $d=0$  нм – поверхность (рис. 1а),  $d=31.5$  нм (рис. 1б).

Химическое состояние Zn определяли по РФЭС-спектрам для линии  $Zn2p_{3/2}$  (рис. 10а) и оже-спектрам Zn LMM (рис. 10б). На рис. 11 представлены РФЭС-спектры для линии  $Zn2p_{3/2}$  (рис. 11а) и оже-спектры для перехода  $Zn L_3M_{45}M_{45}$  (рис. 11б) с

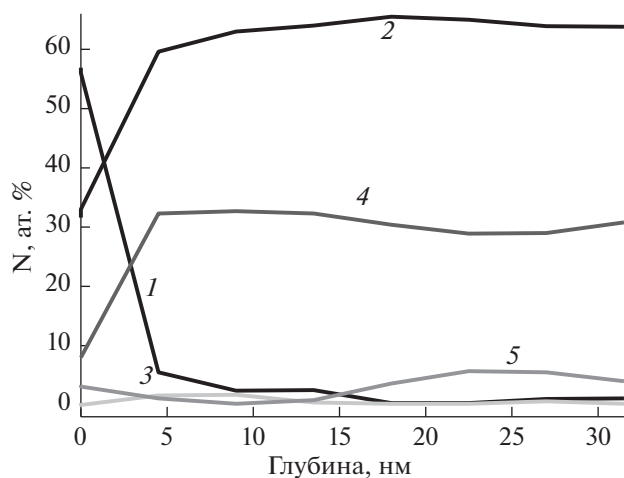


Рис. 8. Профили концентраций элементов образца по глубине после отжига в течение 1 часа в Аг при температуре 600°C: 1 – С, 2 – О, 3 – F, 4 – Si, 5 – Zn.

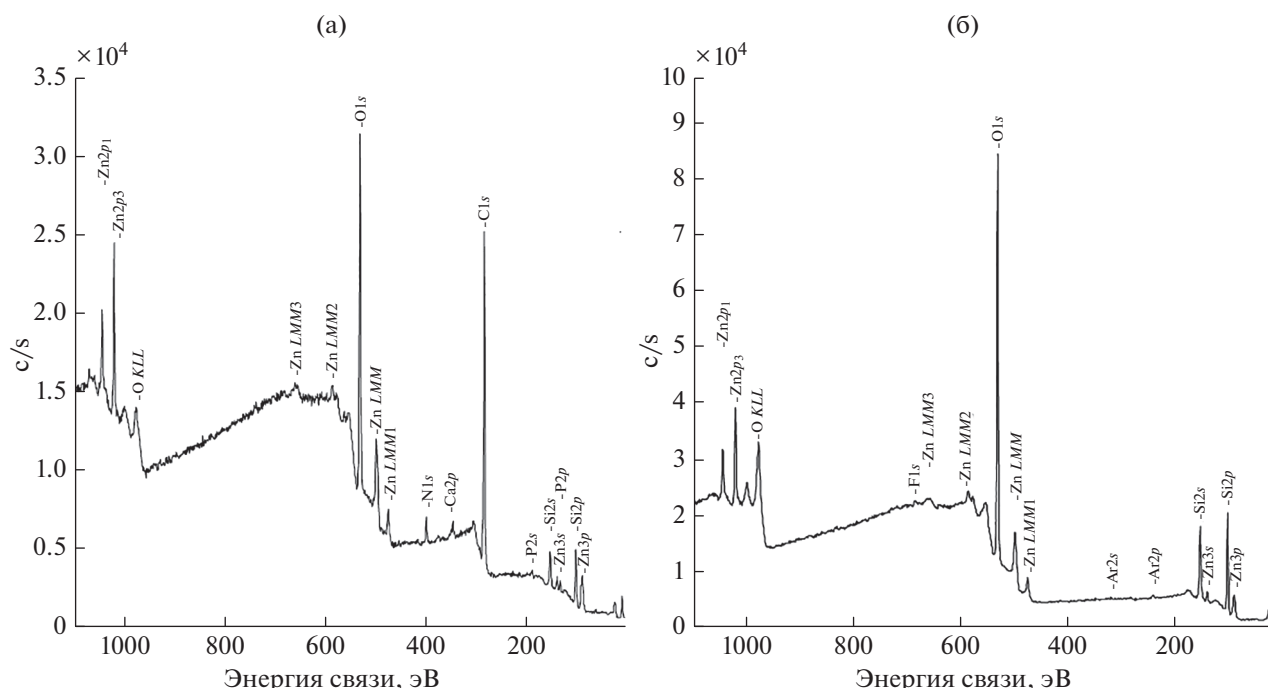


Рис. 9. РФЭС обзорные спектры образца после отжига в Ag при температуре 600°C; глубина  $d$ , нм: а – 0 нм (поверхность), б – 31.5.

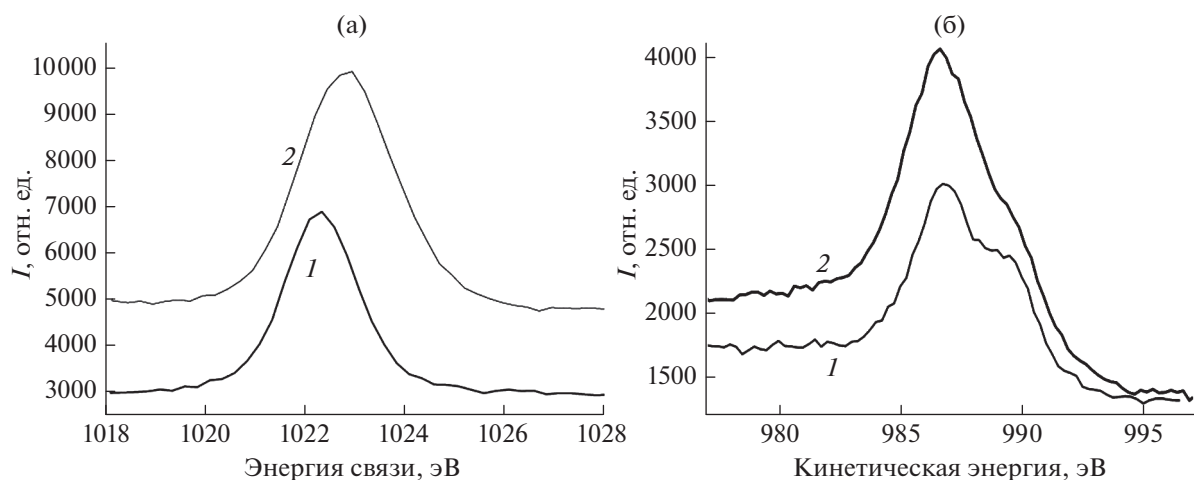


Рис. 10. Спектры высокого разрешения для образца после отжига в Ag при температуре 600°C: РФЭС-спектры для  $Zn 2p_{3/2}$  (а) и оже-спектры для перехода  $Zn L_3M_{45}M_{45}$  (б), глубина  $d$ , нм: 1 – 0 (поверхность) и 2 – 31.5.

профилированием по глубине; глубина  $d$ , нм: 1 – 0, 2 – 2.25, 3 – 9, 4 – 18, 5 – 27.5 и 6 – 31.5. Был определен оже-параметр  $\alpha'$  для Zn (сумма  $E_{кин}$  для перехода  $Zn L_3M_{45}M_{45}$  и  $E_{св}$  для  $Zn 2p_{3/2}$ ), который составил 2009.2 эВ на поверхности и 2009.5 эВ на глубине 31.5 нм. Согласно данным NIST [21], в случае оксида цинка оже-параметр для  $Zn \alpha' = 2009.5\text{--}2011.0$  эВ, а в случае металлического Zn он составляет  $\alpha' = 2013.5\text{--}2014.2$  эВ. Учитывая по-

грешности измерения  $E_{св}$  и  $E_{кин}$  ( $\pm 0.2$  эВ), можно с уверенностью говорить о том, что как на поверхности, так и в объеме кремния цинк находится в окисленном состоянии ( $ZnO_x$ ).

На рис. 12 представлены РФЭС-спектры высокого разрешения для образца кварца после отжига при  $T = 600^\circ C$  для  $Si 2p$  (рис. 12а) и  $O 1s$  (рис. 12б). При этом  $E_{св}$  для кремния составляет

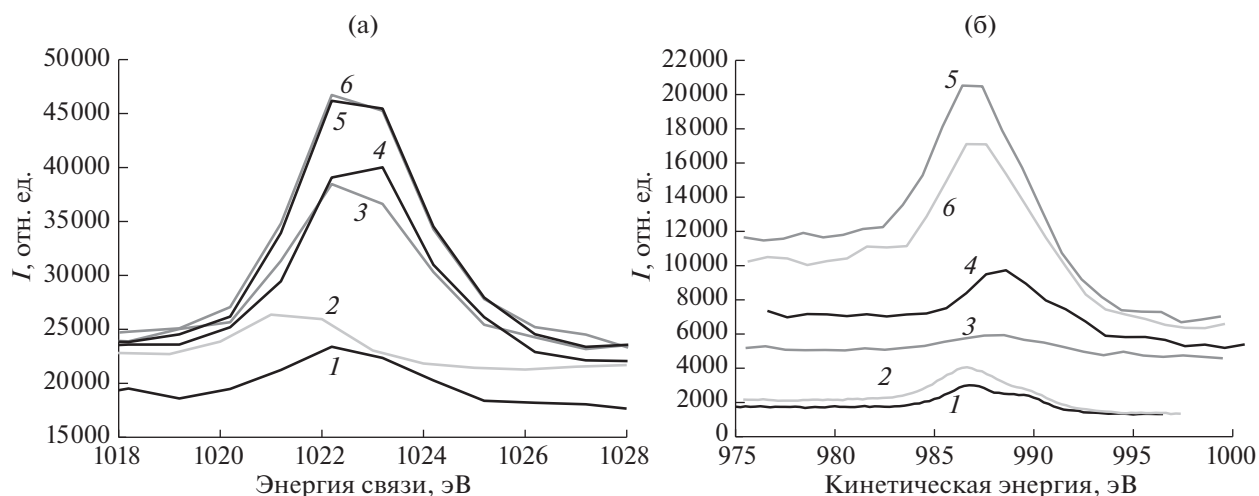


Рис. 11. РФЭС-спектры для линии  $Zn 2p_{3/2}$  (а) и оже-спектры для перехода  $Zn L_3M_{45}M_{45}$  (б) с профилированием по глубине, глубина  $d$ , нм: 1 – 0, 2 – 2.25, 3 – 9, 4 – 18, 5 – 27.5 и 6 – 31.5.

103.3 эВ, а для кислорода – 532.6 эВ (как на поверхности, так и на глубине 31.5 нм). Эти два значения энергии связи (как для кремния, так и для кислорода) соответствует фазе  $SiO_2$ . Более широкий РФЭС-спектр для  $O 1s$  на поверхности кварца обусловлен наличием здесь неструктурных форм кислорода.

Химическое состояние фтора определили по РФЭС-спектру высокого разрешения для  $F 1s$  на глубине 31.5 нм (рис. 13). Максимум РФЭС-спектра в этом случае расположен при энергии связи  $E_{св} = 687.2$  эВ, что характерно для связей  $C-F$  или  $Si-F$  [21]. Анализ спектров  $F 1s$  низкого разрешения, полученных при послойном анализе, также показывает область энергий для максимума РФЭС-спектра для фтора при  $E_{св} = 687-688$  эВ. Иначе говоря, в объеме образца фтор также связан с углеродом или кремнием (для фторидов характерно  $E_{св} \approx 685$  эВ).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из анализа РЭМ-изображений следует, что после  $Zn/F$ -имплантации на поверхности обнаружены  $Zn$ -содержащие наночастицы с размером

Таблица 3. Концентрации элементов в образце после отжига при  $T = 600^\circ C$

Глубина, нм	Концентрации элементов, ат. %					
	Элементы	C	O	Si	Zn	F
0		57.1	29.1	7.0	2.9	0
31.5		0.6	63.2	31.7	4.0	0.5

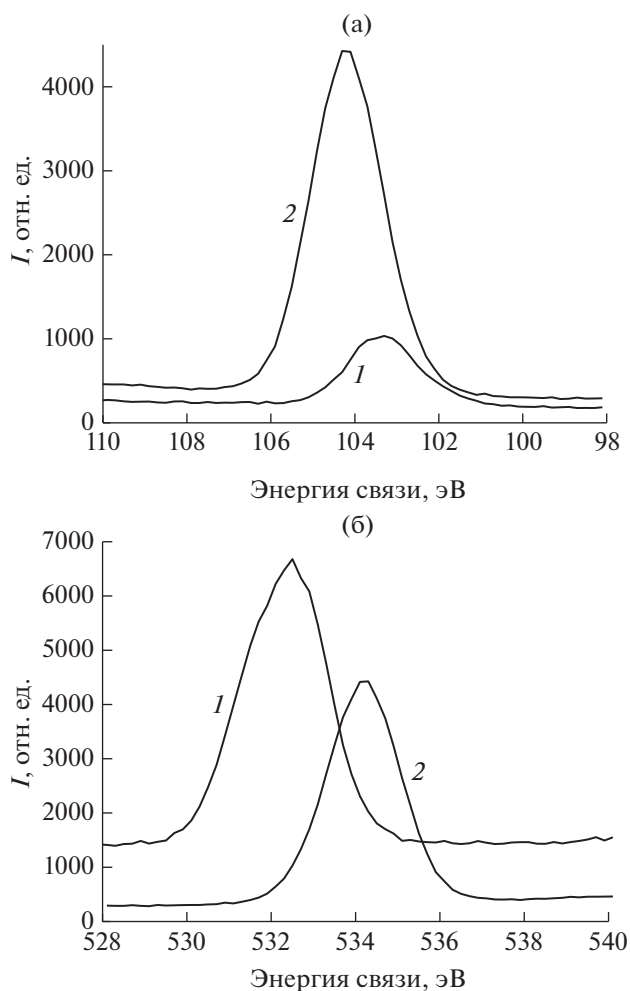


Рис. 12. РФЭС-спектры высокого разрешения для образца после отжига в  $Ag$  при температуре  $600^\circ C$  для  $Si 2p_{3/2}$  (а) и для  $O 1s$  (б), глубина  $d$ , нм: 1 – 0 (поверхность), 2 – 31.5.

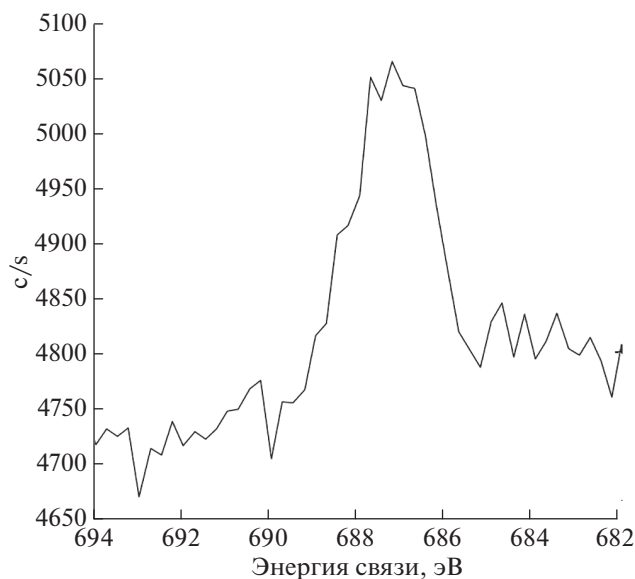


Рис. 13. РФЭС-спектр для F1s образца после отжига в Ag при температуре 600°C на глубине  $d = 31.5$  нм.

20–50 нм. Наличие фазы Zn цинка подтверждается ЭДС-спектром для  $ZnL_{\alpha,2}$ -линии.

После Zn/F имплантации по данным АСМ параметры шероховатости составляют:  $R_a = 0.14$  нм, а  $R_{ms} = 0.11$  нм.

После отжига при 800°C шероховатость поверхности увеличивается и характеризуется следующими параметрами: среднее значение шероховатости составляет  $R_a = 0.45$  нм, а  $R_{ms} = 0.36$  нм.

После отжига при 700°C в Si-подложке максимальное содержание Zn составляет 5.5 ат. % и соответствует глубине 25 нм, а максимальное содержание фтора – 1.6 ат. % и соответствует глубине 9 нм.

Поскольку оже-параметр для Zn составил  $\alpha' = 2009.2$  эВ на поверхности и 2009.5 эВ на глубине 31.5 нм, то отсюда следует, что Zn находится в окисленном состоянии  $ZnO_x$  и на поверхности, и в объеме.

Максимум РФЭС-спектра для F1s высокого разрешения, соответствующий глубине 31.5 нм, находится при  $E_{cb} = 687.2$  эВ, что характерно для связей C–F или Si–F.

Максимумы РФЭС-спектров для Si2p и O1s находятся при  $E_{cb}$  для кремния 103.3 эВ и кислорода 532.6 эВ как на поверхности, так и на глубине 31.5 нм, что соответствует фазе  $SiO_2$ .

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках госзадания ФГУ ФНЦ “НИИСИ РАН” № 0065-2019-0003 (AAAA-A19-

119011590090-2). Исследования методом АСМ выполнены в ЦКП НИТУ “МИСиС” в рамках государственного задания (проект № 0718-2020-0031).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Litton C.W., Collins T.C., Reynolds D.S. Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Application. Wiley: Chichester, 2011. 386 p.
2. Jiang C.Y., X.W. Sun X.W., Lo G.Q., Kwong D.L., Wang J.X. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 263501.
3. Li C., Yang Y., Sun X.W., Lei W., Zhang X.B., Wang B.P., Wang J.X., Tay B.K., Ye J.D., Lo G.Q., Kwong D.L. // Nanotechnology. 2007 V. 18. P. 135604.
4. Smestad G.P., Gratzel M. // J. Chem. Educ. 1998. V. 75. P. 752.
5. Chu S., Olmedo M., Yang Zh., Kong J., Liu J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 181106.
6. Straumal B.B., Mazilkin A.A., Protasova S.G., Myatiev A.A., Straumal P.B., Schütz G., van Aken P.A., Goering E., Baretzky B. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 205206.
7. Dodds I J. S., Meyers F.N., Loh K.J. // Smart Structures and Systems. 2013. V. 12. P. 055.
8. Bagnall D.M., Chen Y.F., Shen M.Y., Zhu Z., Goto T., Yao T. // J. Cryst. Growth. 1998. V. 184/185. P. 605.
9. Chang H., Park H.D., Sohn K.S., Lee J.D. // J. Korean Phys. Soc. 1999. V. 34. P. 545.
10. Yusof M.M., Ani M.H., Suryanto M.T. // Advanced Mater. Res. 2013. V. 701. P. 172.
11. Son Dong-Ick, Park Dong-Hee, Choi Won Kook, Cho Sung-Hwan, Kim Won-Tae, Kim Tae Whan. // Nanotechnology. 2009. V. 20. P. 195203.
12. Amekura H., Takeda Y., Kishimoto N. // Mater. Lett. 2011. V. 222. P. 96.
13. Umeda N., Amekura H., Kishimoto N. // Vacuum. 2009. V. 83. P. 645.
14. Shen Y.Y., Zhang X.D., Zhang D.C., Xue Y.H., Zhang L.H., Liu C.L. // Mater. Lett. 2011. V. 65. P. 2966.
15. Privezentsev V., Kulikauskas V., Steinman E., Bazhenov A. // Phys. Stat. Sol. C. 2013. V. 10. P. 48.
16. Milnes A.G. Deer Impurities in Semiconductors. Wiley: NY, 1973. 563 p.
17. Privezentsev V.V., Makunin A.V., Batrakov A.A., Ksenich S.V., Goryachev A.V. // Semiconductors. 2018. V. 52. P. 645.
18. Privezentsev V.V., Makunin A.V., Kolesnikov N.N., Steinman E.A., Terechshenko A.N. // Cryst. Peps. 2019. V. 10. P. 48.
19. Ziegler J.F., Biersack J.P. 2013. SRIM. <http://www.srim.org>
20. Department of Nanometrology, Czech Metrology Institute. <http://www.gwyddion.com>.
21. The NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. Version 4.1. <http://srdata.nist.gov/xps>



## Study of Near-Surface Layer of Quartz Consistently Implanted by Zinc and Fluorine

V. V. Privezentsev<sup>1, \*</sup>, A. A. Firsov<sup>1</sup>, O. S. Zilova<sup>2</sup>, D. A. Kiselev<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Scientific Research Institute of System Analysis, Russian Academy of Sciences, Moscow, 117218 Russia

<sup>2</sup>National Research University "MPEI", Moscow, 111250 Russia

<sup>3</sup>National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, 119049 Russia

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

The paper presents a study of the structure and composition of quartz sequentially implanted by Zn and F ions and annealed in an inert medium of Ar. Fused silica plates with a size of  $10 \times 10$  mm were implanted with a dose of  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , first with  $^{64}\text{Zn}^+$  ions with an energy of 50 keV, and then with  $^{19}\text{F}^+$  ions with an energy of 17 keV. During implantation, the ion current does not exceed  $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  so that the plate overheating does not exceed  $50^\circ\text{C}$  compared to room temperature. Further, the samples were annealed at temperatures 400, 600, 700, and  $800^\circ\text{C}$  in Ar medium for 1 hour. It was found that after Zn/F implantation, Zn-containing nanoparticles with a size in the range of 30–70 nm are formed on the quartz surface. The presence of the Zn phase is confirmed by the EDS spectrum for the  $\text{Zn}L_{\alpha_{1,2}}$  line. After Zn/F implantation, the roughness parameters of the quartz surface are: the average value is  $R_a = 0.14$  nm, and the  $R_{ms} = 0.11$  nm, and after annealing at  $700^\circ\text{C}$ , the roughness increases, with  $R_a = 0.45$  nm and  $R_{ms} = 0.36$  nm. After annealing at  $700^\circ\text{C}$  in a quartz substrate, the maximum of Zn concentration is 5.5 at. % and is located at a depth of 25 nm, and the maximum fluorine is 1.6 at. % and located at a depth of 9 nm. After annealing at  $700^\circ\text{C}$ , Zn is in the oxidized state of  $\text{ZnO}_x$  both on the quartz surface and in its body.

**Keywords:** quartz, Zn/F implantation, nanoparticles, annealing, ZnO, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy/auger electron spectroscopy.