

УДК 548.4

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКЛАСТЕРОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КВАРЦЕ, ИМПЛАНТИРОВАННОМ ЦИНКОМ

© 2023 г. В. В. Привезенцев^{а, *}, А. А. Фирсов^а, В. С. Куликаускас^б,
В. В. Затекин^б, А. Н. Терещенко^с

^аНаучно-исследовательский институт системного анализа Российской академии наук,
Москва, 117218 Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
НИИЯФ им. Д.В. Скобельцына, Москва, 119991 Россия

^сИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН,
Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 20.06.2022 г.

После доработки 06.08.2022 г.

Принята к публикации 06.08.2022 г.

Представлены результаты синтеза нанокластеров металлического цинка и его оксида в кристаллическом кварце, имплантированном дозой ионов $^{64}\text{Zn}^+ 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ с энергией 40 кэВ и отожженном в атмосфере кислорода в диапазоне температур 400–900°C. Для исследования использованы методы растровой электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионной спектроскопией, а также электронная оже-спектроскопия и фотолюминесценция. После имплантации на поверхности и в приповерхностном слое кварца зафиксированы отдельные нанокластеры металлического цинка размером менее 1 мкм. Установлено, что в процессе отжига в образце реализуется переход из фазы металлического Zn в фазы его оксида ZnO и силиката Zn_2SiO_4 . После отжига при 700°C, наиболее оптимального для получения фазы ZnO, в приповерхностном слое кварца образуются нанокластеры оксида цинка размером менее 500 нм. В спектре фотолюминесценции наблюдается пик в форме дублета на длине волны 370 нм, обусловленный экситонной люминесценцией в оксиде цинка. После отжига при 800°C происходит деградация фазы ZnO и образование фазы силиката цинка Zn_2SiO_4 .

Ключевые слова: кварц, имплантация, цинк, отжиг, нанокластеры, оксид цинка, силикат.

DOI: 10.31857/S1028096023030147, **EDN:** LFUSDC

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы материалов, и в частности оксида цинка, синтезированные в различных матрицах, вызывают интерес из-за специфических физических свойств, значительно отличающихся от свойств объемных материалов [1]. Наночастицы оксида цинка играют важную роль, поскольку ZnO является прямозонным материалом с шириной запрещенной зоны 3.37 эВ, имеет большую энергию связи 60 МэВ между электроном и дыркой в экситоне. Такие наночастицы могут использоваться в источниках УФ-излучения [2, 3] и электролюминесцентных дисплеях [4]. Другие важные свойства ZnO, например эффект адсорбции [5], пьезоэлектричество [6], ферромагнетизм при комнатной температуре [7], обеспечивают применение таких наночастиц, помещенных в различные матрицы, в солнечном элементе нового поколения — ячейке, сенсibilизированной

органическим красителем (ячейке Гретцеля [8]), в химических сорбционных датчиках [9], а также в медицине [10] и биологии [11]. Ранее наночастицы ZnO были сформированы в кварце, имплантированном Zn с последующим отжигом, как термическим (в окислительной среде или вакууме), так и фотонным [12–16]. Метод имплантации является одним из наиболее чистых и гибких технологических способов [17]. Он позволяет получать концентрации Zn гораздо выше (на несколько порядков) его предельной равновесной растворимости при напылении и термической диффузии при избыточном давлении в откачанных ампулах. Это способствует выпадению цинка в преципитаты после имплантации, а затем следует окисление этих преципитатов до фазы оксида цинка.

В работе приведены результаты исследования структуры, состава и свойств кристаллического

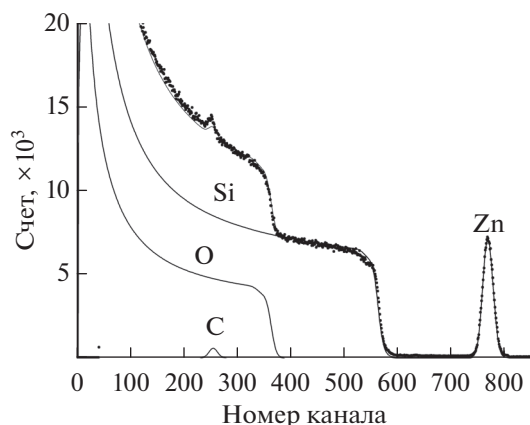


Рис. 1. Спектры РОР кварца после имплантации цинка: экспериментальный (точки); модельный (сплошная линия); парциальные.

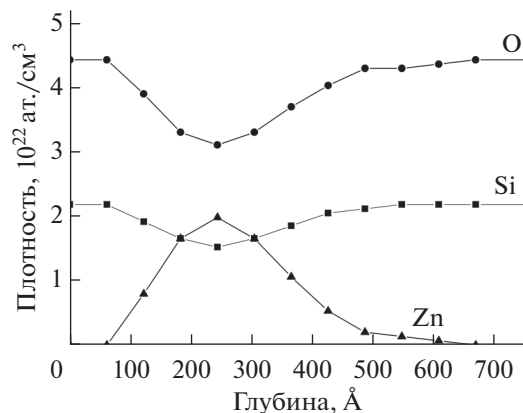


Рис. 2. Профили цинка и элементов матрицы кварца.

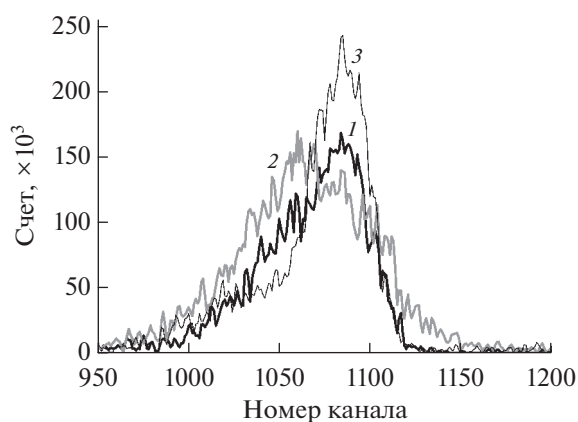


Рис. 3. Спектры РОР кварца для зоны Zn после отжига при температурах 400 (1), 600 (2) и 800°C (3).

кварца, имплантированного цинком и отожженного на воздухе при температуре 400–900°C.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы кристаллического кварца размером $10 \times 10 \times 0.25$ мм были имплантированы ионами $^{64}\text{Zn}^+$ с дозой 5×10^{16} см $^{-2}$ и энергией 40 кэВ. Во время имплантации плотность ионного тока была менее 0.35 мкА/см 2 , так что температура образцов не превышала 30°C. Затем образцы были подвергнуты последовательному изохронному отжигу в течение 1 ч на воздухе в температурном диапазоне от 400 до 900°C с шагом 100°C.

Профили имплантированного цинка были исследованы методом резерфордского обратного рассеяния (РОР) ионов He^+ с энергией 2 МэВ. Поверхность образцов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) SOXEM+ с использованием детектора вторичных электронов в сочетании с энергодисперсионной спектроскопией и построением карт отдельных элементов. Идентификацию фаз, полученных при отжигах, проводили с помощью фотолюминесценции при температуре 10 К в диапазоне длин волн 330–620 нм с использованием накачки лазером He–Cd с длиной волны 325 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

РОР-исследования

На рис. 1 представлен спектр РОР образца после имплантации. На рис. 2 изображен расчетный по программе SRIM [18] профиль цинка в имплантированном образце, а также профили Si и O. Анализ кривых показывает, что в имплантируемом состоянии профиль Zn симметричный и имеет гауссову форму.

На рис. 3 показаны экспериментальные спектры РОР в зоне цинка (энергия ионов He 700 кэВ). Как известно, профиль цинка незначительно изменяется с температурой в диапазоне 400–600°C. При этих температурах цинк перемещается внутрь образца в бездефектную область. Ситуация начинает изменяться при температурах 700°C и выше, когда атомы Zn приобретают чрезвычайную подвижность в кварце. Зона рекристаллизации проходит через максимум концентрации цинка, и имплантированные атомы Zn начинают мигрировать к поверхности образца, которая является для них неограниченным стоком. Форма профиля концентрации имплантированного цинка изменяется – теперь он становится асимметричным, а общее количество цинка в подложке уменьшается за счет его обратной диффузии в атмосферу.

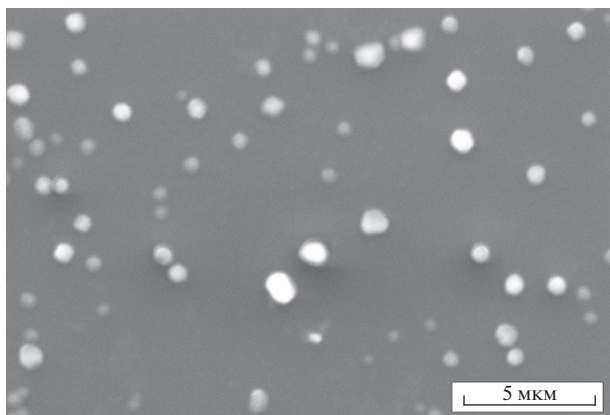


Рис. 4. Обзорное РЭМ-изображение поверхности образца кварца после имплантации Zn.

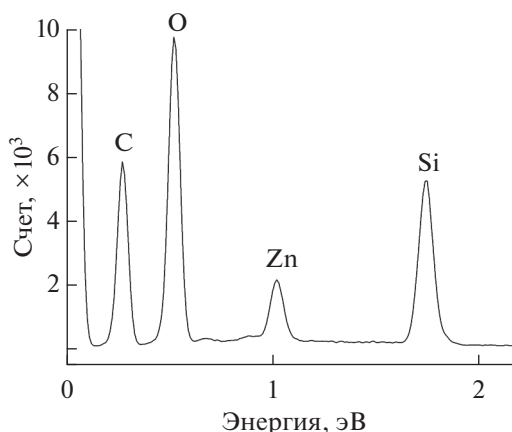


Рис. 5. Энергодисперсионный спектр образца кварца после имплантации Zn по кадру на рис. 4.

РЭМ-исследования

На рис. 4 представлены РЭМ-изображения (топологический контраст): на поверхности образца кварца наблюдаются отдельные яркие частицы (бугорки) с размером до 100 нм. На рис. 5 показан энергодисперсионный спектр по кадру, из которого следует, что приповерхностный слой кварца после имплантации содержит имплантированный Zn и загрязнения углеводородами. Их численные значения приведены в табл. 1. Загрязнение образца углеводородными соединениями связано с недостаточной очисткой атмосферы вакуумной камеры от паров масла, так как при имплантации осуществляют предварительную масляную откачку.

На рис. 6 представлены РЭМ-изображения поверхности после имплантации с большим увеличением и соответствующие энергодисперсионные карты элементов (многослойное изображение и карты отдельных элементов). Из рисунка становится ясно, что наблюдаемые нанокластеры состоят из оксида цинка, поскольку на картах кремния (рис. 6в) и кислорода (рис. 6г), т.е. элементов матрицы кварца, темные пятна, иначе говоря, отсутствие этих элементов, соответствуют ярким пятнам на РЭМ-изображении (рис. 6а). На карте цинка (рис. 6д) наблюдается яркое пятно, отвечающее металлическому цинку, а на карте углерода (рис. 6е) в этом месте – темное пятно, т.е. углерод отсутствует. Светлые пятна на карте С соответствуют тонкой пленке углеводородов на поверхности нанокластера цинка. Из рисунка следует, что яркие частицы (бугорки) на поверхности кремния после имплантации цинка (рис. 5а) содержат металлический цинк.

На рис. 7 представлено РЭМ-изображение поверхности после отжига при 700°C. Поскольку при РЭМ-исследовании образец сильно заряжается, получить корректные энергодисперсион-

ные карты не представляется возможным. На рис. 8 показан энергодисперсионный спектр образца после отжига при 700°C.

В табл. 2 приведены численные значения концентрации элементов в приповерхностном слое. Из анализа следует, что в отожженном образце значительно (более чем в два раза) уменьшилось содержание углеводородов, и за счет этого увеличилось процентное содержание кремния. Концентрация имплантированного цинка тоже сильно уменьшилась, поскольку из-за обратной диффузии он мог вылететь в окружающую атмосферу. Как было отмечено выше, имплантированный цинк при высокотемпературных отжигах смещается к поверхности образца.

Исходя из вышеизложенного предполагаем, что в случае отожженного образца яркие пятна (бугорки) (рис. 7) представляют собой Zn-содержащие наночастицы, предположительно, состава ZnO, возможно, с некоторой долей фазы силиката Zn₂SiO₄.

Фотолюминесценция

На рис. 9 представлены спектры фотолюминесценции имплантированного и отожженного на воздухе в температурном диапазоне 400–900°C с шагом 100°C образцов кристаллического квар-

Таблица 1. Примерное содержание элементов в кварце после имплантации

Элемент	Тип линии	Концентрация, ат. %
O	K-серия	31.56
Si	K-серия	15.77
C	K-серия	49.98
Zn	L-серия	2.69
Всего		100.00

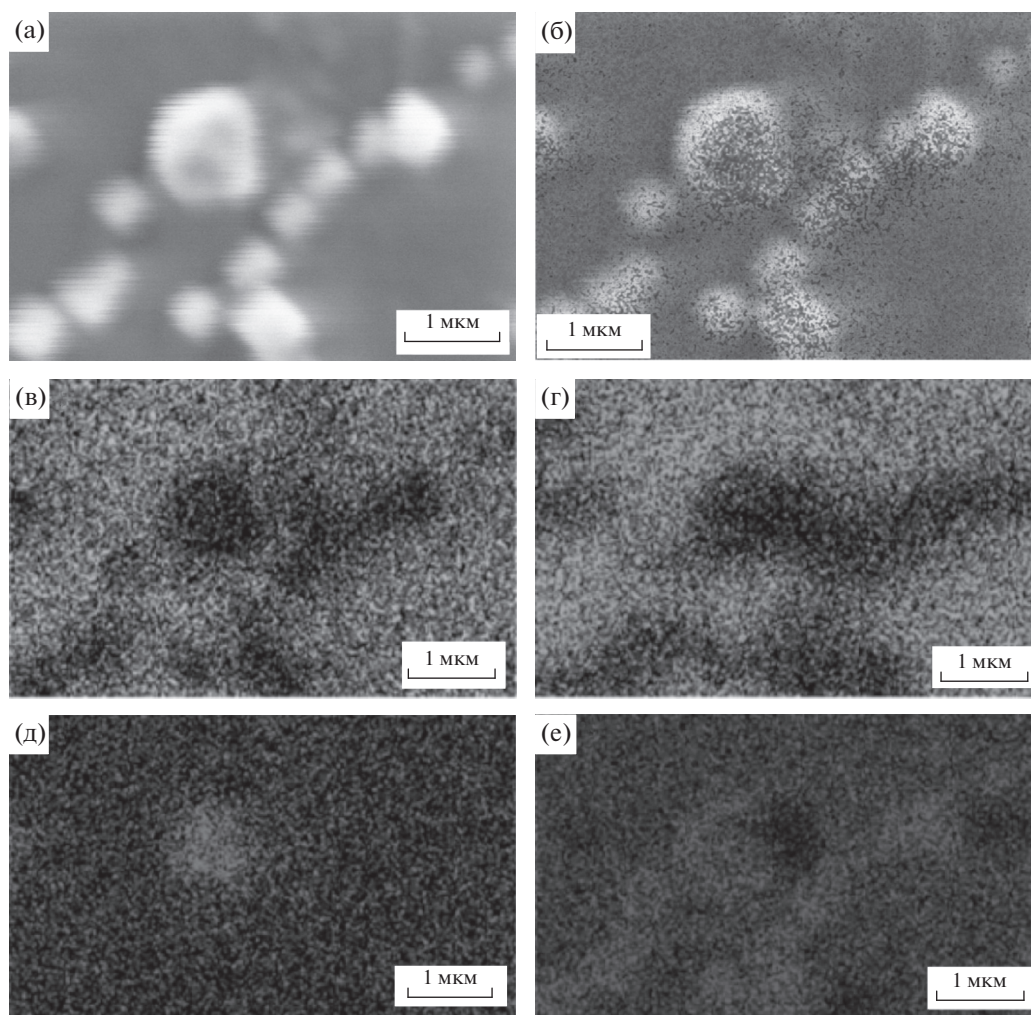


Рис. 6. РЭМ-изображение (а) и соответствующие энергодисперсионные карты для разных элементов: б – многослойное изображение; в – $\text{SiK}_{\alpha 1}$; г – $\text{OK}_{\alpha 1}$; д – $\text{ZnL}_{\alpha 1,2}$; е – $\text{SK}_{\alpha 1,2}$.

ца. После имплантации наблюдается широкий спектр фотолюминесценции с максимумом при 420 нм, возникающий из-за образования радиационных точечных дефектов и их кластеров в кварцевой подложке [19]. После первых отжигов при 400 и 500°C (не приведены на рис. 8) сигнал фотолюминесценции незначительно возрос. Однако после окисления при 600°C был выявлен

Таблица 2. Примерное содержание элементов после отжига при 700°C

Элемент	Тип линии	Концентрация, ат. %
O	<i>K</i> -серия	33.28
Si	<i>K</i> -серия	43.78
C	<i>K</i> -серия	22.55
Zn	<i>L</i> -серия	0.39
Всего		100.00

максимум на длине волны 370 нм, что естественно связано с экситонной рекомбинацией в фазе ZnO. Другими словами, после отжига в атмосфере кислорода 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 700°C максимум в спектре фотолюминесценции увеличивается, а также появляется пик на длине 384 нм – это вторые фононные реплики. В длинноволновой области спектра после отжига при температурах 600 и 700°C проявляется слабый максимум при 520 нм, что обычно связывают со стехиометрическими дефектами в самих наночастицах ZnO, главными из которых являются кислородные вакансии и межузельные атомы цинка [20]. Соотношение интенсивности фотолюминесценции между линией экситонной рекомбинации и зеленой полосой, обусловленной дефектами, зависит от качества ZnO, и обычно эти две составляющие спектра фотолю-

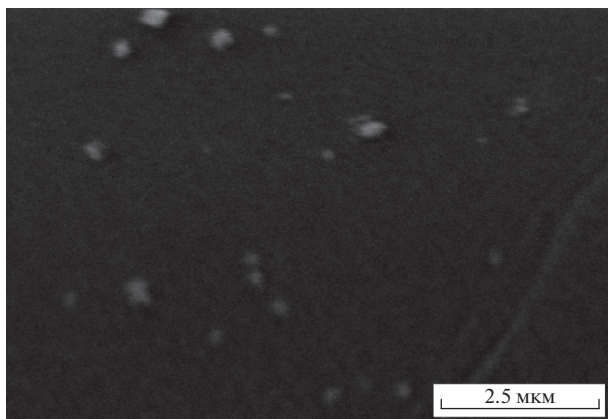


Рис. 7. РЭМ-изображение поверхности кварца после отжига при 700°C.

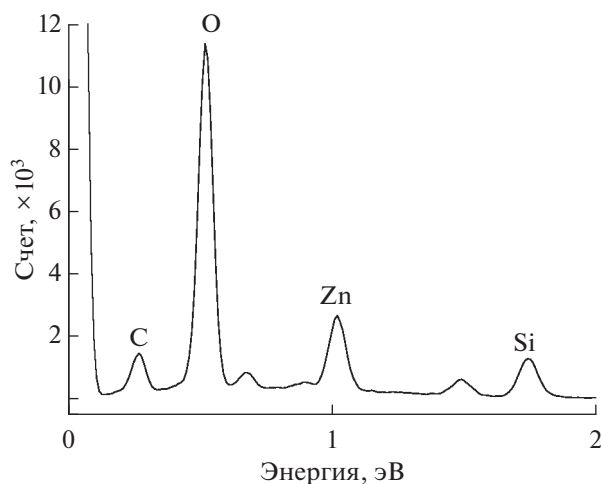


Рис. 8. Энергодисперсионный спектр образца кварца после имплантации Zn и отжига при 700°C.

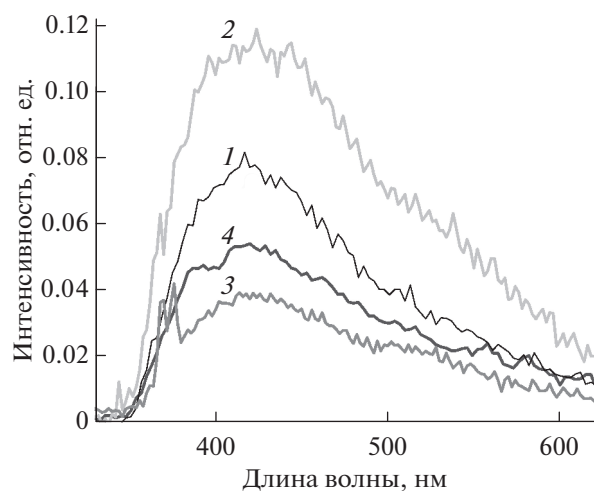


Рис. 9. Спектры фотолюминесценции имплантированного Zn (1) и затем отожженного на воздухе образца кварца при температуре: 600 (2); 700 (3); 900°C (4).

минесценции сосуществуют друг с другом. После отжига при 900°C происходит деградация фазы ZnO (что приводит к исчезновению в спектре фотолюминесценции соответствующего пика при 370 нм) и образованию фазы силиката Zn₂SiO₄.

ВЫВОДЫ

После имплантации кварца ионами ⁶⁴Zn⁺ с энергией 40 кэВ и дозой 5 × 10¹⁶ см⁻² на глубине около R_p = 30 нм были синтезированы нанокластеры металлического Zn со средним размером менее 100 нм. В процессе последовательных изохронных ступенчатых отжигов на воздухе в течение 1 ч на каждом шаге в 100°C в температурном диапазоне от 400 до 900°C происходило превращение фазы металлического Zn в оксидную ZnO и силикатную Zn₂SiO₄ фазы. После отжига при 700°C Zn-содержащие нанокластеры состояли преимущественно из фазы ZnO со средним размером около 100 нм. После отжига при 800°C и выше нанокластеры состоят преимущественно из фазы Zn₂SiO₄.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках госзадания ФНЦ НИИСИ РАН по теме № FNEF-2022-0003 “Исследование нейроморфных систем обработки больших данных и технологии их изготовления” (1021060808723-2-1.2.1). Работа частично профинансирована в рамках госзадания ИФТТ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмина И.П., Никитенко В.А. Оксид цинка. Получение и свойства. М.: Наука, 1984. 166 с.
2. Özgür Ü., Alivov Ya. I., 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.
4. Amekura H., Kishimoto N. Toward Functional Nanomaterials // Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology / Ed. Wang Zh.M. 2009. V. 5.
5. Liu Y.X., Liu Y.C., Shen D. et al. // J. Cryst. Growth. 2002. V. 240. P. 152.
6. Zatsepin D., Zatsepin A., Boukhyalov 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. Urfa Y., Çorumlu V., Altındal A. // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 264. P. 124473.
10. Sirelkhatim S., Mahmud A., Seeni N.H.M., Kaus L.C., Ann S.K., ohd Bakhori, Hasan H., Mohamad D. // Nano-Micro Lett. 2015. V. 7. P. 219.

11. *Inbasekaran S., Senthil R., Ramamurthy G., Sastry T.P.* // Intern. J. Innov. Res. Sci. Engin. Technol. 2014. V. 3. P. 8601.
12. *Jiang C.Y., Sun X.W., Lo G.Q. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 263501.
13. *Li C., Yang Y., Sun X.W. et al.* // Nanotechnology. 2007. V. 18. P. 135604.
14. *Chu S., Olmedo M., Yang Zh. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 181106.
15. *Anekura H., Ohnuma M., Kishimoto N. et al.* // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 114309.
16. *Privezentsev V.V., Makunin A.V., Batrakov A.A. et al.* // Semiconds. 2018. V. 52. P. 645.
17. *Броддаи И., Мереу Дж.* Физические основы микро-технологии. М.: Мир, 1985. 496 с.
18. *Ziegler J.F., Biersack J.P.* SRIM 2008 (<http://www.srim.org>).
19. *Chen Y., Bagnall D.M., Koh H.J. et al.* // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. P. 3912.
20. *Anekura H., Umeda N., Sakuma Y. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. P. 013109.

Formation of Nanoclusters in Zinc-Implanted Crystalline Quartz

V. V. Privezentsev^{1, *}, A. A. Firsov¹, V. S. Kulikauskas², V. V. Zatekin², A. N. Tereshchenko³

¹Scientific Research Institute for System Analysis RAS, Moscow, 117218 Russia

²Lomonosov Moscow State University, Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia

³Osipyan Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russia

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

The results of the synthesis of nanoclusters of metallic zinc and its oxide in crystalline quartz implanted with $^{64}\text{Zn}^+$ ions with a dose of $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ and energy of 40 keV and annealed in an oxygen atmosphere in the temperature range 400–900°C are presented. Scanning electron microscopy combined with energy-dispersive spectroscopy, as well as Auger electron spectroscopy and photoluminescence, were used for the study. After implantation, separate nanoclusters of metallic zinc with a size of less than 1 μm were fixed on the surface and in the near-surface layer of quartz. It was established that, during annealing, the sample underwent a transition from the phase of metallic Zn to the phases of its oxide ZnO and silicate Zn_2SiO_4 . After annealing at 700°C, which is the most optimal for obtaining the ZnO phase, zinc oxide nanoclusters smaller than 500 nm in size were formed in the near-surface layer of quartz. A peak in the form of a doublet at a wavelength of 370 nm was observed in the photoluminescence spectrum due to exciton luminescence in zinc oxide. After annealing at 800°C, the ZnO phase degraded and the zinc silicate phase Zn_2SiO_4 was formed.

Keywords: quartz, implantation, zinc, annealing, nanoclusters, zinc oxide, silicate.