

УДК 621.315.592

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЦИНКОСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ В Si(001) И ПОСЛЕДУЮЩИМ ТЕРМИЧЕСКИМ ОТЖИГОМ

© 2016 г. К. Б. Эйдельман¹, Н. Ю. Табачкова¹,
К. Д. Щербачев¹, Ю. Н. Пархоменко¹,
В. В. Привезенцев², Д. М. Мигунов³

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия

²Физико-технологический институт РАН,
Нахимовский просп., д. 34, Москва, 117218, Россия

³Национальный исследовательский технический университет «МИЭТ»,
пл. Шокина, д. 1, Москва, Зеленоград, 124498, Россия

Введение

Кремний — это основной материал полупроводниковой электроники. Одно из последних направлений исследования и развития нанoeлектроники связано с формированием гетероструктур на основе кремния. Оксид цинка ZnO и силикат цинка Zn₂SiO₄ являются широкозонными полупроводниками, которые можно легировать и создавать на их основе *p–n*-переход как сам по себе, так и внутри любой матрицы. Поэтому фазообразование цинкосодержащих наночастиц в кремнии является актуальным направлением исследований для дальнейшего создания устройств на основе гетеропереходов.

Цинкосодержащие наночастицы, такие как ZnO и Zn₂SiO₄,

имеют большие потенциальные возможности для практического применения. Так, наноструктуры на основе ZnO вызывают большой интерес в связи с их возможным применением в оптоэлектронике в качестве светоизлучающих диодов [1], случайных лазеров [2] и самоорганизованных резонаторных лазерных структур [3]. Силикат цинка обладает высокоэффективной люминесценцией, высокой химической и термической устойчивостью, а также высокой устойчивостью к ядерной радиации. Этот материал был широко исследован для создания сцинтилляторов [4, 5]. Сцинтиллятор на основе Zn₂SiO₄ показал многообещающие результаты в области радиационного контроля. Из-за химической и термической стабильности силикаты цинка

Исследованы структурные превращения в приповерхностных слоях кремния после ионного синтеза цинкосодержащих наночастиц. Рассмотрены процессы фазообразования после имплантации ионов Zn⁺ и двухстадийной последовательной имплантации ионами O⁺ и Zn⁺ с последующим термическим отжигом в атмосфере сухого кислорода. Для предотвращения аморфизации в процессе имплантации мишень подогревали до температуры 350 °С. После имплантации образцы подвергали термообработке в течение 1 ч в атмосфере сухого кислорода при температуре 800 °С. Структура поверхностных слоев кремния исследована методами рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что в результате имплантации ионов Zn⁺ с энергией 50 кэВ в подложку монокристаллического кремния на поверхности образуется нарушенный слой с большой концентрацией радиационных дефектов. В приповерхностном слое кремния на глубине 40 нм формируются наночастицы металлического Zn размером порядка 25 нм. Последующий отжиг при температуре 800 °С в атмосфере сухого кислорода обуславливает структурные изменения в дефектном слое и образование в приповерхностном слое кремния на глубине 25 нм частиц Zn₂SiO₄ со средним размером 3 нм, а также окисление уже имеющихся частиц Zn с формированием фазы Zn₂SiO₄. Окисление наночастиц Zn начинается с поверхности и приводит к образованию частиц со структурой типа «ядро—оболочка». Исследование фазового состава приповерхностного слоя кремния после последовательной имплантации ионами O⁺ и Zn⁺ показало, что при таком способе имплантации сразу образуются частицы двух фаз: Zn и Zn₂SiO₄. Последующий отжиг при температуре 800 °С в атмосфере сухого кислорода приводит к увеличению размеров частиц, но не изменяет фазового состава поверхностного слоя кремния. При данных условиях эксперимента в результате ионного синтеза не наблюдали образования частиц ZnO.

Ключевые слова: ионная имплантация, цинкосодержащие наночастицы, наночастицы «ядро—оболочка», виллемит

Эйдельман Ксения Борисовна¹ — ассистент кафедры «Материаловедение полупроводников и диэлектриков», e-mail: eidelman@live.ru; **Табачкова Наталья Юрьевна**¹ — кандидат физ.-мат. наук, доцент, e-mail: ntachkova@gmail.com; **Щербачев Кирилл Дмитриевич**¹ — кандидат физ.-мат. наук, ведущий инженер ЦКП «Материаловедение и металлургия», chterb@gmail.com; **Пархоменко Юрий Николаевич**¹ — доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой «Материаловедение полупроводников и диэлектриков», e-mail: parkh@rambler.ru; **Привезенцев Владимир Владимирович**² — кандидат техн. наук, старший научный сотрудник, e-mail: v.privezentsev@mail.ru; **Мигунов Денис Михайлович**³ — кандидат техн. наук, ведущий инженер ЦКП «Микросистемная техника и электронная компонентная база», e-mail: climbden@gmail.com

также могут быть использованы в агрессивных, горячих и интенсивных условиях радиации [5]. Еще один из вариантов применения силиката цинка — датчик влажности [6]. Тонкая пленка Zn_2SiO_4 обладает свойством высокой чувствительности к влажности, высокой производительностью и долговечностью. Помимо этого, Zn_2SiO_4 , легированный Mn, является хорошо известным люминесцентным материалом [7]. В зависимости от особенностей синтеза наночастицы легированного силиката цинка состоят из разного количества зарядовых ловушек, которые могут быть заполнены при возбуждении УФ-излучения. Это приводит к фосфоресценции, если ловушки мелкие (неглубокие), или к фотостимулированной люминесценции, если ловушки расположены глубже и фотостимулированы [8, 9]. Преимуществом таких люминофоров будет фон, свободный для обнаружения за счет отсутствия флуоресценции образцов под инфракрасным или красным излучением [10].

Существуют различные методы синтеза цинко-содержащих наноструктур:

- золь–гель–технология [9];
- гидротермальное осаждение [10—11];
- молекулярно–лучевая эпитаксия [12—13];
- ионная имплантация [14—20].

Золь–гель–технология является самым простым методом получения наночастиц, но обладает существенным недостатком — сложностью воспроизведения результатов и осаждения на поверхность. Наряду с золь–гель–методом очень перспективны методы, включающие в себя одновременное получение и осаждение материалов. Гидротермальное осаждение и молекулярно–лучевая эпитаксия подходят для применения в полупроводниковых технологиях, однако с их помощью можно создавать, как правило, поверхностные слои. В случае необходимости создания структуры непосредственно в полупроводниковой матрице, идеальным методом является ионная имплантация. Этим методом можно получать наночастицы различного состава и размеров на заданной глубине от поверхности подложки [15]. Формирование наноструктуры ZnO с использованием ионной имплантации и термического окисления изучено во многих работах. Большинство экспериментов было направлено на имплантацию ионов Zn в диэлектрическую матрицу (SiO_2) с последующим термическим отжигом в кислородной среде [21—24]. При таких технологических параметрах эксперименты приводили к образованию фаз ZnO и Zn_2SiO_4 . Несмотря на присутствие кислорода в аморфной матрице, атмосфера и температура отжига существенно влияли на фазообразование. При температурах отжига 600—700 °C формировался оксид цинка, при температурах 800—1000 °C — силикат цинка. Существуют также исследования фазообразования наночастиц при внедрении оксида цинка и кислорода одновременно

методом двухлучевой имплантации в кремниевую матрицу [21]. Подобные эксперименты также подтверждают образование силикатов и оксидов цинка при тех же температурах.

Ниже представлены результаты исследования структурных превращений в приповерхностных слоях кремния после ионного синтеза цинко-содержащих наночастиц. Рассмотрены процессы фазообразования после имплантации ионов Zn^+ и двухстадийной последовательной имплантации ионами O^+ и Zn^+ с последующим термическим отжигом в атмосфере сухого кислорода.

Образцы и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали два фрагмента пластины монокристаллического кремния *n*-типа проводимости, легированного фосфором, с ориентацией подложки (001). Одна пластина была имплантирована ионами цинка $^{64}Zn^+$ с дозой $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и энергией 50 кэВ, а вторая была последовательно имплантирована ионами O^+ (35 кэВ, $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и Zn^+ (120 кэВ, $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$). Пучок ионов Zn^+ и O^+ диаметром 2 мм сканировал поверхность пластины под углом 7°. Плотность ионного тока составляла $j \leq 50 \text{ нА} \cdot \text{см}^{-2}$, так что перегрев пластин по сравнению с комнатной температурой не превышал 50 °C. Чтобы избежать аморфизации в процессе имплантации мишень подогревали до температуры 350 °C. Расчет средней проекционной длины пробега ионов *R_p* проводили с помощью программы SRIM [25]. Значение *R_p* для образца, имплантированного только ионами Zn^+ с энергией 50 кэВ, составило 40 нм. Для образца, последовательно имплантированного ионами Zn^+ и O^+ , энергии ионов были выбраны таким образом, чтобы проекционная длина для ионов Zn^+ и O^+ совпадала и составляла 115 нм. После имплантации образцы были подвергнуты термообработке в течение 1 ч в атмосфере сухого кислорода при температуре 800 °C [26].

Структуру образцов исследовали с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской дифрактометрии в ЦКП «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС». Рентгенодифракционные измерения выполняли на многоцелевом рентгеновском дифрактометре D8 Discover (Bruker AXS). Источник излучения — рентгеновская трубка мощностью 1,6 кВт с медным анодом ($\lambda_{CuK\alpha} = 0,15406 \text{ нм}$). Дифрактограммы были получены в параллельной геометрии первичного пучка методом 2θ -сканирования (развертка детектором) при неподвижном положении образца. Угол падения рентгеновского луча составлял 0,3°. Исследования методом ПЭМ проводили на приборе JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Подготовку образцов для ПЭМ выполняли с помощью двулучевой системы Quanta 3D FEG компании FEI (ЦКП «МСТ и ЭКБ» МИЭТ).

Результаты и их обсуждение

Формирование наночастиц при имплантации Zn^{+} и последующей термообработке. На рис. 1 приведены дифрактограммы от поверхности пластины кремния после имплантации ионов Zn^{+} и отжига в сухом кислороде при температуре $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. По данным рентгеновской дифрактометрии, после имплантации в образце присутствует фаза металлического цинка (см. рис. 1, а). Наличие на дифрактограмме только отражений от плоскостей цинка (101) говорит об определенном ориентационном соотношении кремниевой матрицы и фазы цинка. Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) для цинка, определенный по уширению дифракционной линии, составляет $\sim 20\text{ нм}$. После отжига при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфере сухого кислорода (см. рис. 1, б) в поверхностном слое кремния присутствовали две фазы: Zn и Zn_2SiO_4 . Таким образом, при проведении процесса ионного синтеза в два этапа (ионная имплантация и постимплантационный отжиг) результатом ионного синтеза является формирование новой кристаллической фазы.

Для более детального исследования тонкой структуры поверхностных слоев кремния после им-

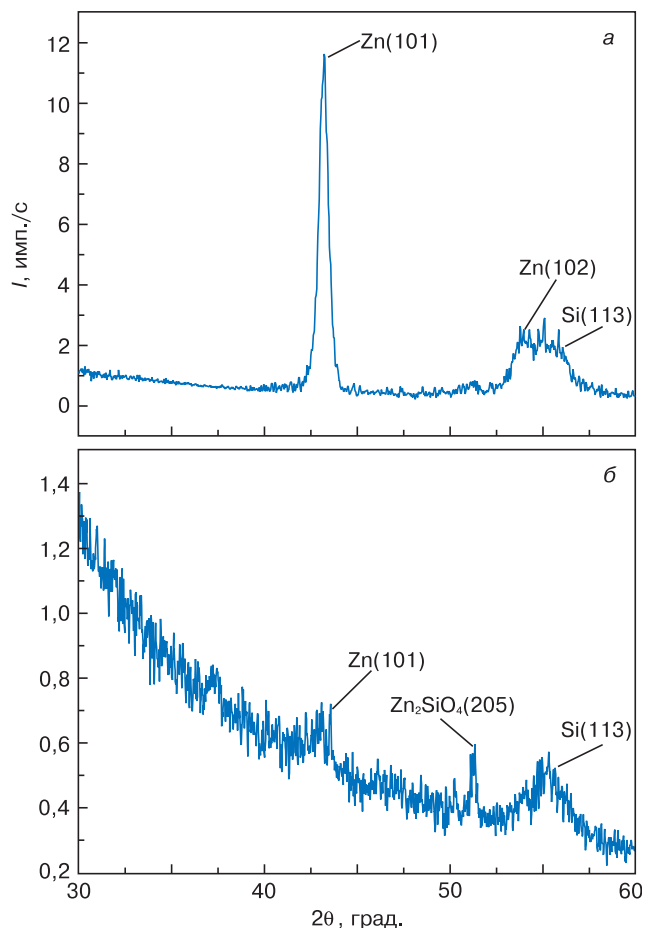


Рис. 1. Дифрактограммы от поверхностного слоя кремния после имплантации ионов Zn^{+} (а) и последующего отжига при температуре $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б)

Fig. 1. Surface silicon layer diffraction patterns after (a) Zn^{+} implantation and (б) subsequent anneal at $800\text{ }^{\circ}\text{C}$

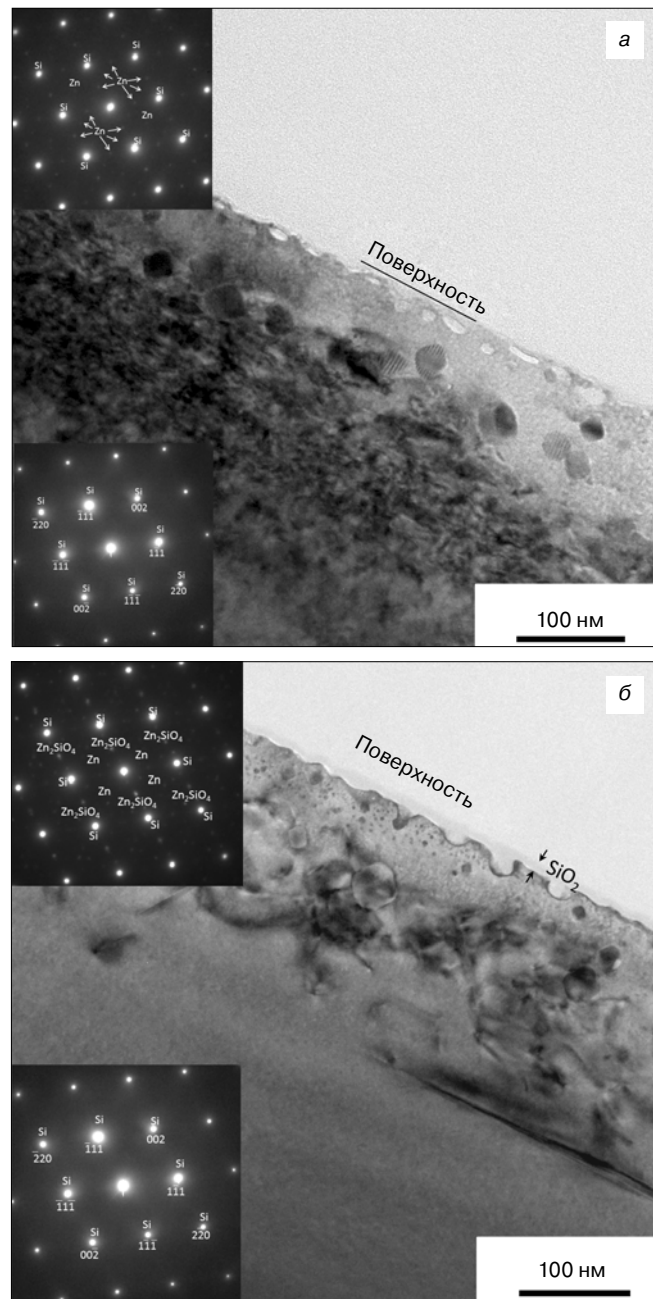


Рис. 2. ПЭМ–изображения поверхностного слоя кремния после имплантации ионов Zn^{+} (а) и последующего отжига в атмосфере сухого кислорода при температуре $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б). Вставки — дифракционные картины от соответствующих областей поверхностного слоя кремния

Fig. 2. Surface silicon layer TEM images after (a) Zn^{+} implantation and (б) subsequent anneal at $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ in dry air atmosphere. Insets: diffraction pattern of respective surface silicon layer areas

плантации Zn^{+} и последующего отжига использовали метод ПЭМ. На рис. 2 представлены изображения поперечного сечения кремния и электронограммы для образца после имплантации (а) и после отжига в атмосфере сухого кислорода при температуре $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б).

В образце после имплантации хорошо виден нарушенный поверхностный слой кремния толщиной порядка 200 нм с большой концентрацией радиационных дефектов. Идентификация этих дефектов

затруднена ввиду отсутствия резкого контраста на изображении. В поверхностном слое кремния образовались частицы Zn на глубине порядка 40 нм, что соответствует значению проекционной длины пробега ионов. На дифракционной картине, приведенной на рис. 2, а, видно, что частицы цинка имеют определенное ориентационное соотношение с подложкой кремния. Средний размер частиц Zn составляет ~20 нм. На поверхности кремния и в приповерхностном слое на глубине ~20 нм видны поры. Форма пор анизотропная, поры вытянуты вдоль поверхности кремния. Размер пор составляет в длину 10—20 нм, а в перпендикулярном направлении — 5—10 нм. Согласно результатам моделирования с помощью программы SRIM, максимальная концентрация смещен-

ных атомов (вакансий Si) находится на глубине 20 нм при рассмотренных условиях имплантации. Поэтому причиной возникновения пор, вероятно, является вызванная радиационной диффузией агломерация вакансий в приповерхностном слое [27].

Отжиг при температуре 800 °С приводит к структурным изменениям в дефектном слое (см. рис. 2, б). После отжига толщина дефектного слоя не изменилась и осталась ~200 нм, но появились линейные дефекты: дислокации и дислокационные петли. Поры в результате отжига аннигилировали, что привело к образованию шероховатой поверхности. Также отжиг в кислороде обусловил образование поверхностного слоя оксида кремния толщиной ~3 нм. В приповерхностном слое кремния на глубине ~25 нм появились

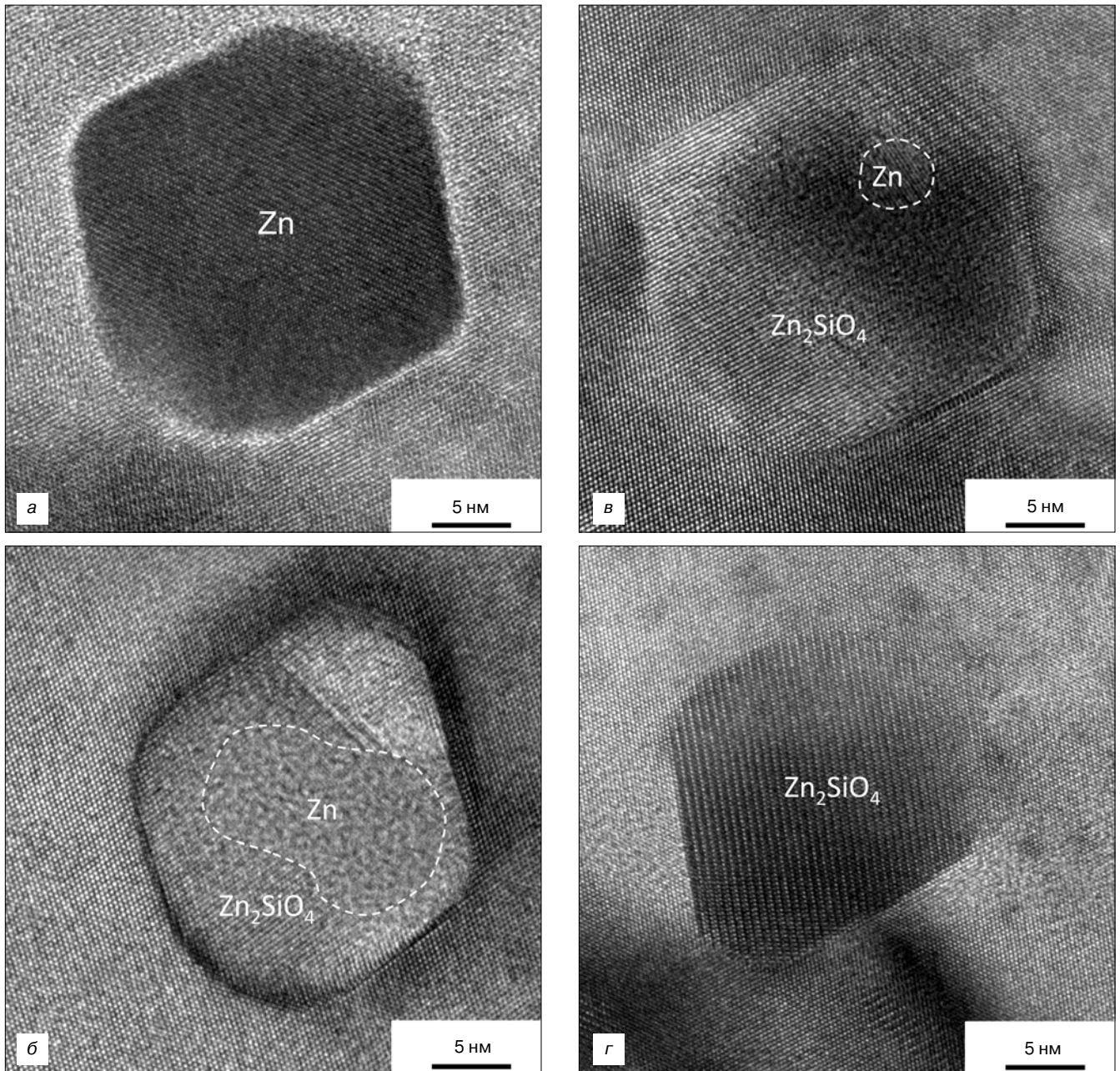


Рис. 3. Эволюция фазового состава наночастиц:
 а — Zn; б, в — частицы Zn—Zn₂SiO₄ со структурой «ядро—оболочка»; г — Zn₂SiO₄

Fig. 3. Nanoparticle phase composition evolution: (a) Zn, (б, в) Core–Shell Zn–Zn₂SiO₄ particles and (г) Zn₂SiO₄

дополнительные мелкие частицы размером 2—5 нм. Анализ изображений ПЭМ высокого разрешения показал, что эти частицы относятся к фазе Zn_2SiO_4 . Для крупных частиц Zn, расположенных в поверхностном слое кремния на глубине ~40 нм, после отжига в кислороде при температуре 800 °C наблюдали частичное окисление Zn с образованием фазы Zn_2SiO_4 (рис. 3). На рис. 3, а представлено изображение высокого разрешения отдельной частицы Zn. Межплоскостные расстояния, наблюдаемые в частице, соответствуют межплоскостным расстояниям для фазы Zn. Ось зоны <0001> для Zn совпадает с осью зоны <110> для Si. На рис. 3, б и в межплоскостные расстояния, соответствующие фазе Zn, наблюдаются только в центральной области частицы, на поверхности частицы различаются плоскости с межплоскостным расстоянием 0,315 нм, которые соответствуют расстоянию между плоскостями (131) для фазы Zn_2SiO_4 . На рис. 3, г в частице видны только межплоскостные расстояния, соответствующие фазе Zn_2SiO_4 . Таким образом, было замечено, что окисление наночастиц начинается с поверхности (см. рис. 3, б и в) [25] и приводит к образованию частиц со структурой типа «ядро—оболочка». После отжига в поверхностном слое кремния наблюдали частицы Zn, частицы со структурой ядро—оболочка Zn— Zn_2SiO_4 и полностью окисленные частицы, принадлежащие фазе Zn_2SiO_4 (см. рис. 3).

Формирование наночастиц в кремнии при последовательной имплантации ионами O^+ и Zn^+ . Исследование фазового состава приповерхностного слоя кремния после последовательной имплантации ионами O^+ и Zn^+ методом рентгеновской дифрактометрии показало, что при таком способе имплантации сразу образуются частицы двух фаз: Zn и Zn_2SiO_4 (рис. 4, а). Размер ОКР, определенный по ширине дифракционного максимума (101) Zn, составил ~12 нм. Отжиг в атмосфере сухого кислорода не привел к изменению фазового состава. После отжига в поверхностном слое кремния по-прежнему присутствовали частицы двух фаз (см. рис. 4, б). Но так как ширина дифракционных пиков после отжига уменьшилась, можно предположить, что частицы и Zn, и Zn_2SiO_4 стали крупнее. Размер ОКР для частиц Zn после отжига составил ~20 нм.

На рис. 5 приведены изображения ПЭМ поверхностных слоев кремния после последовательной имплантации ионов O^+ и Zn^+ (а) и после отжига в сухом кислороде при температуре 800 °C (б). После имплантации аморфизованный слой на поверхности образца не наблюдали. Толщина нарушенного после имплантации приповерхностного слоя кремния с большой концентрацией радиационных дефектов составляла ~250 нм. На глубине порядка 110—120 нм от поверхности наблюдали частицы размером от 5 до 15 нм. Расположение рефлексов на дифракционной картине, полученной от этой области, соответствует фазе Zn. Частицы Zn когерентны с матрицей Si. Ось зоны

[0001] Zn совпадает с осью зоны [110] Si. На глубине порядка 35 нм наблюдали частицы размером ~5 нм, фазовый состав которых отличался от более крупных частиц Zn, расположенных на глубине порядка 115 нм. По данным ПЭМ высокого разрешения, частицы, наблюдаемые на глубине ~35 нм, соответствовали фазе Zn_2SiO_4 . Таким образом, после последовательной имплантации ионов O^+ и Zn^+ в поверхностном слое кремния сразу образуются частицы двух фаз: Zn и Zn_2SiO_4 . Частицы разных фаз расположены на разной глубине от поверхности кремния: частицы Zn — на глубине Rp 115 нм, а частицы Zn_2SiO_4 — на глубине ~35 нм. Это соответствует, согласно результатам SRIM, области максимума распределения концентрации смещенных атомов. Можно предположить, что частицы Zn_2SiO_4 образуются в приповерхностной области образца, обогащенной вакансиями кремния. Также частицы разных фаз отличались и по размерам. Средний размер частиц Zn составлял 10 нм, а частиц Zn_2SiO_4 — 5 нм.

После отжига в сухом кислороде при температуре 800 °C в течение 1 ч изменилась структура дефектного поверхностного слоя кремния. Отжиг способствовал формированию линейных дефектов, что

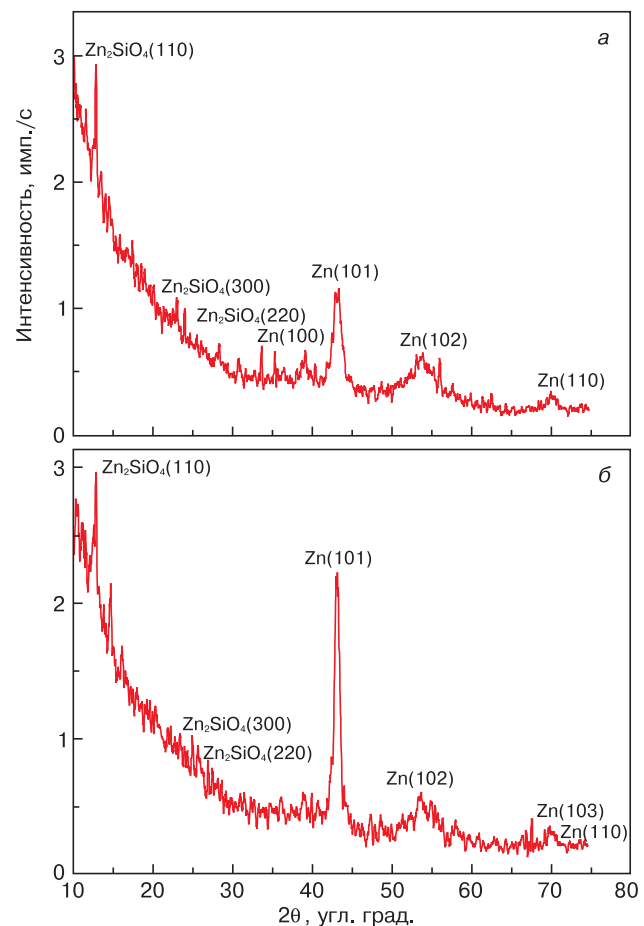


Рис. 4. Дифрактограммы от поверхностного слоя кремния после последовательной имплантации ионами O^+ и Zn^+ (а) и последующего отжига при температуре 800 °C (б)

Fig. 4. Surface silicon layer diffraction patterns after (a) sequential O^+ and Zn^+ implantation and (б) subsequent anneal at 800 °C

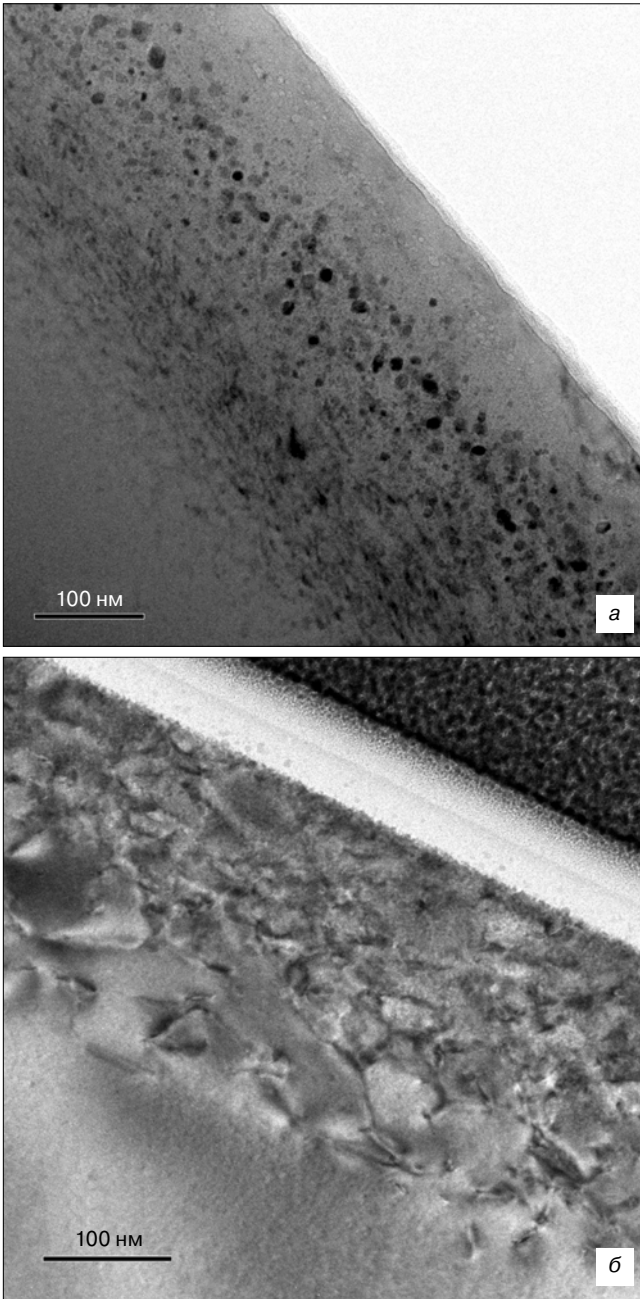


Рис. 5. ПЭМ–изображения поверхностного слоя кремния после последовательной имплантации ионами O^+ и Zn^+ (а) и последующего отжига в атмосфере сухого кислорода при $800\text{ }^\circ\text{C}$ (б). Вставки — дифракционные картины от соответствующих областей поверхностного слоя кремния

Fig. 5. Surface silicon layer TEM images after (a) sequential O^+ and Zn^+ implantation and (б) subsequent anneal at $800\text{ }^\circ\text{C}$ in dry air atmosphere. Insets: diffraction pattern of respective surface silicon layer areas

хорошо видно на рис. 5, б. На поверхности кремния образовался аморфный слой SiO_2 толщиной $\sim 30\text{ нм}$, в котором наблюдали аморфные частицы цинка. Образование аморфных частиц цинка в слое оксида кремния связано с диффузией цинка к поверхности кремния [28] при отжиге.

В поверхностном слое кремния после отжига наблюдали частицы Zn и Zn_2SiO_4 , распределение частиц по глубине поверхностного слоя кремния было

достаточно равномерное. После отжига размеры частиц Zn и Zn_2SiO_4 составляли от 10 до 30 нм. На рис. 6 приведены изображения ПЭМ высокого разрешения отдельных частиц после последовательной имплантации ионов O^+ и Zn^+ в кремний (а) и после отжига в сухом кислороде при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$ (б). Частицы со структурой «ядро—оболочка» ($Zn-Zn_2SiO_4$) наблюдали непосредственно после последовательной имплантации (см. рис. 6, а) и отжига (см. рис. 6, б). После последовательной имплантации ионов O^+ и Zn^+ в кремний и отжига в сухом кислороде в поверхност-

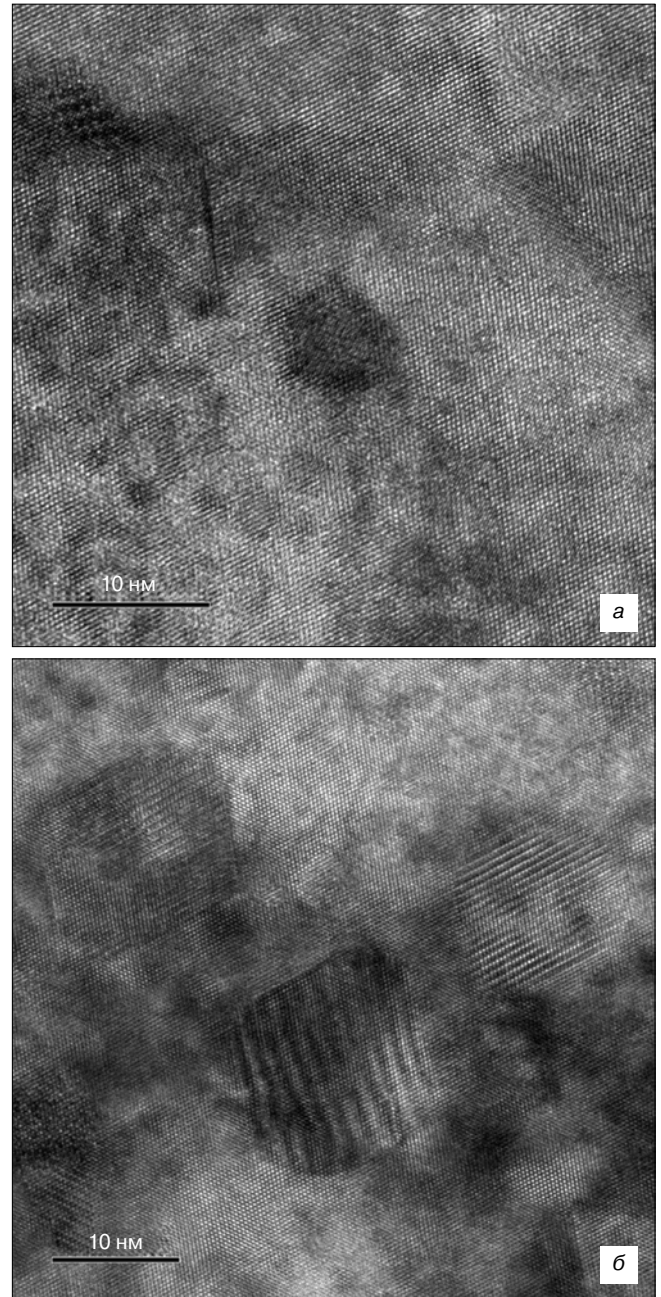
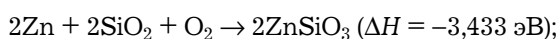
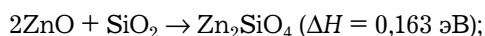
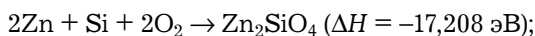
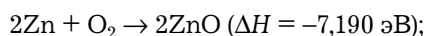


Рис. 6. Изображения, полученные методом ПЭМ высокого разрешения, частиц в поверхностном слое кремния после последовательной имплантации ионами O^+ и Zn^+ (а) и последующего отжига в атмосфере сухого кислорода при $800\text{ }^\circ\text{C}$ (б)

Fig. 6. High resolution TEM images of particles in surface silicon layer after (a) sequential O^+ and Zn^+ implantation and (б) subsequent anneal at $800\text{ }^\circ\text{C}$ in dry air atmosphere

ном слое кремния осталось достаточно большое количество частиц металлического цинка. В то же время в поверхностных слоях кремния после имплантации ионов Zn^{2+} и последующей термообработки в сухом кислороде практически все частицы окислились до фазы Zn_2SiO_4 . Возможно, это связано с тем, что диффузионная подвижность кислорода позволяет обеспечить полное окисление частиц Zn на глубине ~40 нм. При последовательной имплантации ионов O^{2-} и Zn^{2+} частицы металлического цинка формируются на глубине ~115 нм от поверхности. Последующий отжиг приводит к частичному окислению частиц Zn до фазы Zn_2SiO_4 . По-видимому, используемого потока кислорода не достаточно для полного окисления частиц цинка, находящихся на глубине ~115 нм. Следует отметить, что ни при имплантации ионов Zn^{2+} и последующей термообработке в сухом кислороде, ни при последовательной имплантации ионов O^{2-} и Zn^{2+} в кремний не было обнаружено частиц ZnO.

Согласно работам [29, 30], в системе Si/Zn/O возможны следующие реакции образования фаз:



Так как реакция образования силиката цинка является экзотермической ($\Delta H < 0$), то эта фаза более стабильна, чем оксид цинка. Химические реакции протекают в твердой фазе (кристаллической матрице) в условиях значительных упругих напряжений (от 1 до 10 ГПа) и высоких концентраций радиационных дефектов, что может оказывать влияние на направление протекания реакций. Термодинамическая реакция протекает в условиях высоких температур (1000—1300 °C) [28]. В случае фазообразования в результате процесса ионной имплантации или после последующей термической диффузии кислорода с поверхности радиационные дефекты создают локальные напряжения, обуславливающие процесс синтеза наночастиц. Таким образом, фазообразование Zn_2SiO_4 при 800 °C — это результат термического окисления с поверхности частиц.

Заключение

Установлено, что в результате имплантации ионов Zn^{2+} с дозой $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и энергией 50 кэВ в подложку монокристаллического кремния (001), подогретую до 350 °C, в поверхностном слое кремния на глубине 40 нм формируются наночастицы металлического Zn размером ~20 нм. Последующий отжиг

при температуре 800 °C в атмосфере сухого кислорода приводит к образованию в приповерхностном слое кремния на глубине 25 нм частиц Zn_2SiO_4 со средним размером ~3 нм и окислению уже имеющихся частиц Zn с образованием фазы Zn_2SiO_4 . Показано, что окисление наночастиц Zn начинается с поверхности и обуславливает образование частиц со структурой типа «ядро—оболочка».

В случае последовательной имплантации ионов O^{2-} и Zn^{2+} в кремниевую матрицу сразу после имплантации формируются два типа наночастиц: Zn и Zn_2SiO_4 . В приповерхностном слое кремния на глубине ~35 нм образуются частицы Zn_2SiO_4 размером ~5 нм, а на глубине ~115 нм — частицы Zn со средним размером 10 нм. Можно предположить, что формированию частиц Zn_2SiO_4 способствуют вакансии кремния, находящиеся в приповерхностной области образца. Отжиг при температуре 800 °C в атмосфере сухого кислорода приводит к увеличению размеров частиц.

Установлено, что в поверхностном слое кремния после имплантации ионов Zn^{2+} и последующей термообработки в сухом кислороде практически все частицы Zn окислились до фазы Zn_2SiO_4 . А после двухстадийной имплантации ионов O^{2-} и Zn^{2+} и последующего отжига наночастицы металлического Zn в поверхностном слое кремния сохраняются. При рассмотренных условиях эксперимента в результате ионного синтеза образование частиц ZnO не наблюдалось.

Библиографический список

1. Aoki, T. ZnO diode fabricated by excimer-laser doping / T. Aoki, Y. Hatanaka, D. C. Look // Appl. Phys. Lett. – 2000. – V. 76, iss. 22. – P. 3257. DOI: 10.1063/1.126599
2. Cao, H. Random laser action in semiconductor powder / H. Cao, Y. G. Zhao, S. T. Ho, E. W. Seelig, Q. H. Wang, R. P. H. Chang // Phys. Rev. Lett. – 1999. – V. 82, iss. 11–15. – P. 2278. DOI: 10.1103/PhysRevLett.82.2278
3. Kawasaki, M. Excitonic ultraviolet laser emission at room temperature from naturally made cavity in ZnO nanocrystal thin films / M. Kawasaki, A. Ohtomo, I. Ohkubo, H. Koinuma, Z. K. Tang, P. Yu, G. K. L. Wong, B. P. Zhang, Y. Segawa // Materials Science and Engineering: B. – 1998. – V. 56, iss. 2–3. – P. 239–245. DOI: 10.1016/S0921-5107(98)00248-7
4. Karazhanov, S. Zh. Electronic structure and optical properties of $ZnSiO_3$ and Zn_2SiO_4 / S. Zh. Karazhanov, P. Ravindran, H. Fjellvåg, B. G. Svensson // J. Appl. Phys. – 2009. – V. 106, iss. 12. – P. 123701. DOI: 10.1063/1.3268445
5. Yongning He. Characterizations of an X-ray detector based on a Zn_2SiO_4 film / Yongning He, Xiaolong Zhao, Xuyang Wang, Liang Chen, Wenbo Peng, Xiaoping Ouyang // Sensors and Actuators A. – 2015. – V. 236. – P. 98–103. DOI: 10.1016/j.sna.2015.08.022
6. Wen Chuang Wang. Capacitive humidity-sensing properties of Zn_2SiO_4 film grown on silicon nanoporous pillar array / Wen Chuang Wang, Yong Tao Tian, Kun Li, Er Yang Lu, Dong Shang Gong, Xin Jian Li // Appl. Surface Sci. – 2013. – V. 273. – P. 372–376. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.02.045
7. Yen, W. M. Phosphor Handbook / W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto. – Boca Raton: CRC Press, 2006. – 1080 p.
8. Chang, I. F. Energy storage effect and retrieval in manganese doped zinc silicate / I. F. Chang, G. A. Sai-Halasz, M. W. Shafer // J. Luminescence. – 1980. – V. 21, iss. 3. – P. 323–327. DOI: 10.1016/0022-2313(80)90011-3
9. Kong, D. Y. Sol-gel synthesis and characterization of Zn_2SiO_4 : Mn_2SiO_2 spherical core-shell particles / D. Y. Kong, M. Yu, C. K. Lin, X. M. Liu, J. Lin, J. Fang // J. Electrochem. Soc. – 2005. – V. 152, iss. 9. – P. H146–H151. DOI: 10.1149/1.1990612

10. **Osvet, A.** Photoluminescent and storage properties of photostimulable core/shell type silicate nanoparticles / A. Osvet, M. Batentschuk, M. Milde, N. Lundt, C. Gellermann, S. Dembski, A. Winnacker, Ch. J. Brabec // *Phys. Status Solidi C*. – 2013. – V. 10, iss. 2 – P. 180–184. DOI: 10.1002/pssc.201200515
11. **Pal, U.** Controlling the morphology of ZnO nanostructures in a low-temperature hydrothermal process / U. Pal, P. Santiago // *J. Phys. Chem. B*. – 2005. – V. 109, iss. 32. – P. 15317–15321. DOI: 10.1021/jp052496i
12. **Cheng, A.-J.** Thermal chemical vapor deposition growth of zinc oxide nanostructures for dye-sensitized solar cell fabrication / An-Jen Cheng, Yonhua Tzeng, Yi Zhou, Minseo Park, Tsung-Hsueh Wu, Curtis Shannon, Dake Wang, Wonwoo Lee // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 92, iss. 9. – P. 092113. DOI: 10.1063/1.2889502
13. **Sun, H.** Position and density control in hydrothermal growth of ZnO nanorod arrays through pre-formed micro/nanodots / Haikuo Sun, Ming Luo, Wenjian Weng, Kui Cheng, Piya Du, Ge Shen and Gaorong Han // *Nanotechnology*. – 2008. – V. 19, iss. 39. – P. 395602. DOI: 10.1088/0957-4484/19/39/395602
14. **Amekura, H.** Luminescence from ZnO nanoparticles/SiO₂ fabricated by ion implantation and thermal oxidation / H. Amekura, Y. Sakuma, K. Kono, Y. Takeda, N. Kishimoto, Ch. Buchal // *Physica B: Condensed Matter*. – 2006. – V. 376–377. – P. 760–763. DOI: 10.1016/j.physb.2005.12.190
15. **Amekura, H.** Zn and ZnO nanoparticles fabricated by ion implantation combined with thermal oxidation, and the defect-free luminescence / H. Amekura, N. Umeda, Y. Sakuma, O. A. Plaksin, Y. Takeda, N. Kishimoto // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 88, iss. 15. – P. 153119. DOI: 10.1063/1.2193327
16. **Pandey, B.** Formation of ZnO Nanoparticles by ZnO- and O- dual beam ion implantation and thermal annealing / B. Pandey, P. R. Poudel, D. L. Weathers // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2012. – V. 51, iss. 11S. – P. 11PG03. DOI: 10.1143/JJAP.51.11PG03
17. **Amekura, H.** Embedment of ZnO nanoparticles in SiO₂ by ion implantation and low-temperature oxidation / H. Amekura, N. Umeda, H. Boldyryeva, N. Kishimoto, Ch. Buchal, S. Mantl // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 90, iss. 083102. – P. 083102. DOI: 10.1063/1.2709509
18. **Kuiri, P. K.** Effects of annealing atmosphere on ZnO⁻ ions-implanted silica glass: synthesis of Zn and ZnO nanoparticles / P. K. Kuiri, D. P. Mahapatra // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2010. – V. 43, iss. 39. – P. 395404. DOI: 10.1088/0022-3727/43/39/395404
19. **Muntele, I.** ZnO nanocluster formation in SiO₂ by low energy ion implantation / I. Muntele, C. Muntele, P. Thevenard, D. Ila // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – V. 201, iss. 19–20. – P. 8557–8559. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.01.086
20. **Lee, J. K.** Synthesis of ZnO nanocrystals by subsequent implantation of Zn and O species / J. K. Lee, C. R. Tewell, R. K. Schulze, M. Nastasi, D. W. Hamby, D. A. Lucca, H. S. Jung, K. S. Hong // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 86, iss. 18. – P. 183111. DOI: 10.1063/1.1906304
21. **Pandey, B.** Temperature dependent formation of ZnO and Zn₂SiO₄ nanoparticles by ion implantation and thermal annealing / B. Pandey, D. L. Weathers // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2014. – V. 332 – P. 359–363. DOI: 10.1016/j.nimb.2014.02.096
22. **Edelstein, A. S.** *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications* / A. S. Edelstein, R. C. Cammarata. – New York; London: Taylor and Francis, 1996. – 598 p.
23. **Jagadish, C.** *Zinc oxide bulk, Thin films and nanostructures: processing, properties and applications* / C. Jagadish, S. J. Pearton. – Oxford: Elsevier, 2006. – 600 p. DOI: 10.1016/B978-008044722-3/50000-2
24. **Colvin, V. L.** Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer / V. L. Colvin, M. C. Schlamp, A. P. Alivisatos // *Nature*. – 1994. – V. 370. – P. 354–357. DOI: 10.1038/370354a0
25. Interactions of ions with matter. URL: <http://www.srim.org>
26. **Эйдельман, К. Б.** Формирование цинкосодержащих наночастиц в Si(001) методом ионной имплантации и последующим отжигом / К. Б. Эйдельман, К. Д. Щербачев, Н. Ю. Табачкова, В. В. Привезенцев // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2016. – №. 6. – С. 31–36. DOI: 10.7868/S020735281606007X
27. **Parsons, J. R.** Displacement spike crystallization of amorphous germanium during irradiation / J. R. Parsons, R. W. Balluffi // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1964. – V. 25, iss. 3. – P. 263–272. DOI: 10.1016/0022-3697(64)90106-4
28. **Milnes, A. G.** *Deep impurities in semiconductors* / A. G. Milnes. – New York: Wiley, 1973. – 544 p.
29. The Materials Project. URL: <https://materialsproject.org>
30. **Kubaschewski, O.** *Materials thermochemistry* / O. Kubaschewski, C. Alcock, P. Spencer. – Oxford; New York: Pergamon Press, 1993. – 363 p.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «МСТ и ЭКБ» МИЭТ при поддержке Минобрнауки РФ (ГК № 14.578.21.0188, уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57816X0188).

Авторы выражают благодарность Роману Боеттгер (Научно-исследовательский Центр им. Гельмгольца Дрезден-Россендорф (HZDR), Германия) за помощь в проведении двухстадийной имплантации.

ISSN 1609–3577 *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2016, vol. 19, no. 4, pp. 262–270.

Structural formation aspects of Zn-containing nanoparticles synthesized by ion implantation in Si (001) followed by thermal annealing

K. B. Eidelman¹, N. Yu. Tabachkova¹, K. D. Shcherbachev¹, Yu. N. Parkhomenko¹, V. V. Privesentsev², D. M. Migunov³

¹ *National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia*

² *Physical and Technological Institute of the Russian Academy of Sciences, 34 Nakhimovskiy Prospekt, Moscow 117218, Russia*

³ *National Research University of Electronic Technology (MIET), 1 Shokin Sq., Zelenograd, Moscow 124498, Russia*

Abstract. This work deals with structural transformations in the near-surface layers of silicon after ion beam synthesis of zinc-containing nanoparticles. Phase formation after Zn⁺ ion implantation and two-stage O⁺ and Zn⁺ ion implantation followed by thermal annealing in a dry oxygen atmosphere was studied. To avoid amorphization, we heated the substrate to 350 °C during the implantation. After implantation, we annealed the samples for 1 h in a dry oxygen atmosphere at 800 °C.

The structure of the surface silicon layers was examined by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. We show that a disturbed near surface layer with a large concentration of radiation induced defects appears as a result of 50 keV Zn⁺ ion implantation. In the as-implanted specimens, metallic Zn nanoparticles about 25 nm in size formed at a depth of 40 nm inside the damaged silicon layer. Subsequent annealing at 800 °C in a dry oxygen

atmosphere produced structural changes in the defect layer, formed Zn_2SiO_4 nanoparticles at a depth of 25 nm with an average size of 3 nm and oxidized the existing Zn particles to form the Zn_2SiO_4 phase. The oxidation of the metallic Zn nanoparticles starts from the surface of the particles and leads to the formation of particles with a “core–shell” structure. Analysis of the phase composition of the silicon layer after O^+ and Zn^+ ion two–stage implantation showed that Zn and Zn_2SiO_4 particles formed in the as–implanted state. Subsequent annealing at 800 °C in a dry oxygen atmosphere increases the particle size but does not change the phase composition of the near surface layer. ZnO nanoparticles were not observed under the experimental ion beam synthesis conditions.

Keywords: ion implantation, zinc–containing nanoparticles, core–shell nanoparticles, willemite

References

- Aoki T., Hatanaka Y., Look D. C. ZnO diode fabricated by excimer–laser doping. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, vol. 76, no. 22, pp. 3257. DOI: 10.1063/1.126599
- Cao H., Zhao Y. G., Ho S. T., Seelig E. W., Wang Q. H., Chang R. P. H. Random laser action in semiconductor powder. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, vol. 82, no. 11–15, pp. 2278. DOI: 10.1103/PhysRevLett.82.2278
- Kawasaki M., Ohtomo A., Ohkubo I., Koinuma H., Tang Z. K., Yu P., Wong G. K. L., Zhang B. P., Segawa Y. Excitonic ultraviolet laser emission at room temperature from naturally made cavity in ZnO nanocrystal thin films. *Materials Science and Engineering: B*, 1998, vol. 56, no. 2–3, pp. 239–245. DOI: 10.1016/S0921-5107(98)00248-7
- Karazhanov S. Zh., Ravindran P., Fjellvåg H., Svensson B. G. Electronic structure and optical properties of $ZnSiO_3$ and Zn_2SiO_4 . *J. Appl. Phys.*, 2009, vol. 106, no. 12, pp. 123701. DOI: 10.1063/1.3268445
- Yongning He, Xiaolong Zhao, Xuyang Wang, Liang Chen, Wenbo Peng, Xiaoping Ouyang. Characterizations of an X–ray detector based on a Zn_2SiO_4 film. *Sensors and Actuators A*, 2015, vol. 236, pp. 98–103. DOI: 10.1016/j.sna.2015.08.022
- Wen Chuang Wang, Yong Tao Tian, Kun Li, Er Yang Lu, Dong Shang Gong, Xin Jian Li. Capacitive humidity–sensing properties of Zn_2SiO_4 film grown on silicon nanoporous pillar array. *Appl. Surface Sci.*, 2013, vol. 273, pp. 372–376. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.02.045
- Yen W. M., Shionoya S., Yamamoto H. Phosphor Handbook. Boca Raton: CRC Press, 2006. 1080 p.
- Chang I. F., Sai–Halasz G. A., Shafer M. W. Energy storage effect and retrieval in manganese doped zinc silicate. *J. Luminescence*, 1980, vol. 21, no. 3, pp. 323–327. DOI: 10.1016/0022-2313(80)90011-3
- Kong D. Y., Yu M., Lin C. K., Liu X. M., Lin J., Fang J. Sol–gel synthesis and characterization of $Zn_2SiO_4:Mn_2SiO_2$ spherical core–shell particles. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, no. 9, pp. H146–H151. DOI: 10.1149/1.1990612
- Osvet A., Batentschuk M., Milde M., Lundt N., Gellermann C., Dembski S., Winnacker A., Brabec Ch. J. Photoluminescent and storage properties of photostimulable core/shell type silicate nanoparticles. *Phys. Status Solidi C*, 2013, vol. 10, no. 2, pp. 180–184. DOI: 10.1002/pssc.201200515
- Pal U., Santiago P. Controlling the morphology of ZnO nanostructures in a low–temperature hydrothermal process. *J. Phys. Chem. B*, 2005, vol. 109, no. 32, pp. 15317–15321. DOI: 10.1021/jp052496i
- An–Jen Cheng, Yonhua Tzeng, Yi Zhou, Minseo Park, Tsung–Hsueh Wu, Curtis Shannon, Dake Wang, Wonwoo Lee. Thermal chemical vapor deposition growth of zinc oxide nanostructures for dye–sensitized solar cell fabrication. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, vol. 92, no. 9, pp. 092113. DOI: 10.1063/1.2889502
- Haikuo Sun, Ming Luo, Wenjian Weng, Kui Cheng, Piya Du, Ge Shen, Gaorong Han. Position and density control in hydrothermal growth of ZnO nanorod arrays through pre–formed micro/nanodots. *Nanotechnology*, 2008, vol. 19, no. 39, pp. 395602. DOI: 10.1088/0957-4484/19/39/395602
- Amekura H., Sakuma Y., Kono K., Takeda Y., Kishimoto N., Buchal Ch. Luminescence from ZnO nanoparticles/ SiO_2 fabricated by ion implantation and thermal oxidation. *Physica B: Condensed Matter*, 2006, vol. 376–377, pp. 760–763. DOI: 10.1016/j.physb.2005.12.190
- Amekura H., Umeda N., Sakuma Y., Plaksin O. A., Takeda Y., Kishimoto N. Zn and ZnO nanoparticles fabricated by ion implantation combined with thermal oxidation, and the defect–free luminescence. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, vol. 88, no. 15, pp. 153119. DOI: 10.1063/1.2193327
- Pandey B., Poudel P. R., Weathers D. L. Formation of ZnO Nanoparticles by ZnO– and O–dual beam ion implantation and thermal annealing. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2012, vol. 51, no. 11S, pp. 11PG03. DOI: 10.1143/JJAP.51.11PG03
- Amekura H., Umeda N., Boldryeva H., Kishimoto N., Buchal Ch., Mantl S. Embedment of ZnO nanoparticles in SiO_2 by ion implantation and low–temperature oxidation. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, vol. 90, no. 083102, pp. 083102. DOI: 10.1063/1.2709509
- Kuiri P. K., Mahapatra D. P. Effects of annealing atmosphere on ZnO^- ions–implanted silica glass: synthesis of Zn and ZnO nanoparticles. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2010, vol. 43, no. 39, pp. 395404. DOI: 10.1088/0022-3727/43/39/395404
- Muntele I., Muntele C., Thevenard P., Ila D. ZnO nanocluster formation in SiO_2 by low energy ion implantation. *Surface and Coatings Technology*, 2007, vol. 201, no. 19–20, pp. 8557–8559. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.01.086
- Lee J. K., Tewell C. R., Schulze R. K., Nastasi M., Hamby D. W., Lucca D. A., Jung H. S., Hong K. S. Synthesis of ZnO nanocrystals by subsequent implantation of Zn and O species. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, vol. 86, no. 18, pp. 183111. DOI: 10.1063/1.1906304
- Pandey B., Weathers D. L. Temperature dependent formation of ZnO and Zn_2SiO_4 nanoparticles by ion implantation and thermal annealing. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2014, vol. 332, pp. 359–363. DOI: 10.1016/j.nimb.2014.02.096
- Edelstein A. S., Cammarata R. C. Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. New York; London: Taylor and Francis, 1996. 598 p.
- Jagadish C., Pearson S. J. Zinc oxide bulk, Thin films and nanostructures: processing, properties and applications. Oxford: Elsevier, 2006. 600 p. DOI: 10.1016/B978-008044722-3/50000-2
- Colvin V. L., Schlamp M. C., Alivisatos A. P. Light–emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer. *Nature*, 1994, vol. 370, pp. 354–357. DOI: 10.1038/370354a0
- Interactions of ions with matter. URL: <http://www.srim.org>
- Eidelman K. B., Shcherbachev K. D., Tabachkova N. Y., Privezentsev V. V. Formation of nanoparticles containing zinc in $Si(001)$ by ion–beam implantation and subsequent annealing. *Journal of Surface Investigation: X–Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2016, vol. 10, no. 3, pp. 597–602. DOI: 10.1134/S102745101603023X
- Parsons J. R., Balluffi R. W. Displacement spike crystallization of amorphous germanium during irradiation. *J. Phys. Chem. Solids*, 1964, vol. 25, no. 3, pp. 263–272. DOI: 10.1016/0022-3697(64)90106-4
- Milnes A. G. Deep impurities in semiconductors. New York: Wiley, 1973. 544 p.
- The Materials Project. URL: <https://materialsproject.org>
- Kubaschewski O., Alcock C., Spencer P. Materials thermochemistry. Oxford; New York: Pergamon Press, 1993. 363 p.

Acknowledgements. The work was accomplished using the equipment of the Joint Use Center for Microsystem Engineering and Electronics Components of the National Research University of Electronic Technology with support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (Grant No. 14.578.21.0188, Agreement Identifier No. RFME-FI57816–0188).

The Authors wish to thank Roman Boettger of the Helmholtz Dresden–Rossendorf Research Center (HZSR), Germany, for help with two–stage implantation.

Information about authors:

Ksenia B. Eidelman¹ — Assistant (eidelman@live.ru); **Nataliya Yu Tabachkova**¹ — Cand. Sci (Phys.–Math.), Associate Professor (ntabachkova@gmail.com); **Kirill D. Scherbachev**¹ — Cand. Sci (Phys.–Math.), Lead Engineer (chtrb@gmail.com); **Yuri N. Parkhomenko**¹ — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Head of Department of the Material Science of Semiconductors and Dielectrics (e–mail parkh@rambler.ru); **Vladimir V. Privezentsev**² — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher (v.privezentsev@mail.ru); **Denis M. Migunov**³ — Cand. Sci (Eng.), Lead Engineer, (climbden@gmail.com)