

ISSN 1561-8323 (Print)  
ISSN 2524-2431 (Online)

**ФИЗИКА**  
**PHYSICS**

УДК 539.23  
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-64-3-273-281>

Поступило в редакцию 10.02.2020  
Received 10.02.2020

**М. А. Моховиков<sup>1</sup>, О. В. Мильчанин<sup>1</sup>, И. Н. Пархоменко<sup>2</sup>,  
член-корреспондент Ф. Ф. Комаров<sup>1</sup>, Л. А. Власукова<sup>2</sup>, Д. С. Королев<sup>3</sup>, А. В. Мудрый<sup>4</sup>,  
В. Д. Живулько<sup>4</sup>, Арно Янсе ван Вуурен<sup>5</sup>**

<sup>1</sup>*Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко  
Белорусского государственного университета, Минск, Республика Беларусь*

<sup>2</sup>*Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь*

<sup>3</sup>*Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород,  
Российская Федерация*

<sup>4</sup>*Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению,  
Минск, Республика Беларусь*

<sup>5</sup>*Центр просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения,  
Университет Нельсона Манделы, Порт-Элизабет, Южная Африка*

**СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДА КРЕМНИЯ,  
ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ ЦИНКА:  
ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ПЕРЕСЫЩЕНИЯ И ТЕРМООБРАБОТКИ**

**Аннотация.** Методом просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции изучен фазово-структурный состав слоев аморфного оксида кремния, имплантированного ионами цинка, в зависимости от степени пересыщения примесью. Показано, что нанокластеры малого размера (1–2 нм) формируются уже в процессе ионной имплантации при комнатной температуре при концентрации цинка 6–7 ат. %, тогда как для формирования нанокластеров размером 5–7 нм необходима концентрация цинка 16–18 ат. %. Длительный печной отжиг при 750 °С в течение 2 ч приводит к формированию кристаллической фазы ромбического  $Zn_2SiO_4$  (пространственная группа симметрии R-3) в случае меньшего флюенса ( $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) и кубической фазы ZnO (пространственная группа симметрии F-43m) в случае большего флюенса ( $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ). Установлено, что потери примеси при имплантации, а также в процессе термообработки увеличиваются с ростом флюенса внедряемых ионов. Проведена оценка количества атомов цинка, находящихся в кластерах после проведения отжига: 15 и 18 % для флюенсов  $5 \cdot 10^{16}$  и  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  соответственно. Примесь, оставшаяся в растворенном состоянии в матрице  $SiO_2$ , негативно влияет на интенсивность сигнала люминесценции от пленки оксида кремния с нанокристаллами  $Zn_2SiO_4$  и ZnO.

**Ключевые слова:** оксид кремния, имплантация, оксид цинка, силикат цинка, просвечивающая электронная микроскопия, фотолюминесценция

**Для цитирования:** Структурные и оптические свойства оксида кремния, имплантированного ионами цинка: влияние степени пересыщения и термообработки / М. А. Моховиков [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2020. – Т. 64, № 3. – С. 273–281. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-64-3-273-281>

**Maxim A. Makhavikou<sup>1</sup>, Oleg V. Milchanin<sup>1</sup>, Irina N. Parkhomenko<sup>2</sup>, Corresponding Member Fadei F. Komarov<sup>1</sup>,  
Liudmila A. Vlasukova<sup>2</sup>, Dmitriy S. Korolev<sup>3</sup>, Alexander V. Mudryi<sup>4</sup>, Vadim D. Zhivulko<sup>4</sup>, Arno Janse van Vuuren<sup>5</sup>**

<sup>1</sup>*A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus*

<sup>2</sup>*Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus*

<sup>3</sup>*Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation*

<sup>4</sup>*Scientific and Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

<sup>5</sup>*Centre for High Resolution Transmission Electron Microscopy, Nelson Mandela Metropolitan University,  
Port Elizabeth, South Africa*

**STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF Zn-IMPLANTED SILICA:  
EFFECT OF FLUENCE AND ANNEALING**

**Abstract.** The phase-structural composition of a silica film grown on Si substrate implanted with Zn ions at room temperature with different fluences has been studied using transmission electron microscopy and electron diffraction. The small clusters (1–2 nm) and the large clusters (5–7 nm) have been formed in as-implanted silica films with the Zn concentration

of 6–7 at % and 16–18 at %, respectively. Furnace annealing at 750 °C for two hours results both in the formation of the orthorhombic  $Zn_2SiO_4$  phase (space group R-3) in the case of low fluence ( $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) and in the formation of the cubic ZnO phase (space group F-43m) in the case of high fluence ( $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ). It has been shown that impurity loss during implantation and subsequent annealing increase with fluence of implanted ions. The fraction of Zn atoms in clusters has been estimated to be 15 % and 18 % for fluences ( $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) and ( $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ), respectively. It has been shown that residual Zn impurities dissolved in silica matrix noticeably suppress the light-emitting properties of silica with embedded  $Zn_2SiO_4$  and ZnO nanocrystals.

**Keywords:** silicon oxide, implantation, zinc oxide, zinc silicate, transmission electron microscopy, photoluminescence

**For citation:** Makhavikou M. A., Milchanin O. V., Parkhomenko I. N., Komarov F. F., Vlasukova L. A., Korolev D. S., Mudryi A. V., Zhivulko V. D., Janse van Vuuren A. Structural and optical properties of Zn-implanted silica: effect of fluence and annealing. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2020, vol. 64, no. 3, pp. 273–281 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-64-3-273-281>

**Введение.** Благодаря своим электронным, оптическим и пьезоэлектрическим свойствам оксид цинка находит широкое применение в электронике при разработке варисторов, светодиодов, приборов на поверхностных акустических волнах, устройствах магнитооптической записи и хранения информации [1; 2]. Создание наноструктур на основе оксида цинка, во-первых, позволяет использовать его уникальные свойства в миниатюрных приборах. Во-вторых, наноструктурированные объекты на основе ZnO (тонкие пленки, нанокристаллы, наностержни и т. д.) могут проявлять ряд новых свойств, позволяющих расширить область применения ZnO в другие области (например, сенсорика) [3; 4].

Из-за высокого содержания собственных дефектов в оксиде цинка формирование наноструктур с высоким структурным качеством на его основе затруднено. Однако с развитием методов синтеза наноматериалов удалось добиться заметных успехов в этом направлении. Для создания наноструктур на основе оксида цинка используют гидротермальное атомное осаждение, золь-гель технологию, молекулярно-лучевую эпитаксию. Однако перечисленные методы зачастую невоспроизводимы, нетехнологичны или дорогостоящи. Альтернативным подходом к формированию стабильных нанокластеров в различных матрицах является метод высокодозной ионной имплантации. Главное преимущество данного метода – полная совместимость с современной кремниевой микроэлектроникой, так как ионная имплантация является одной из основных технологических операций при создании биполярных и МОП интегральных микросхем. Этот метод обеспечивает точную дозировку вводимой примеси, высокую чистоту и локальность. При высоких флюенсах имплантации концентрация примеси в легирующей матрице существенно превышает предел растворимости, и происходит формирование нанопреципитатов. Таким образом, процесс создания наноструктур может быть реализован при использовании стандартных технологических операций кремниевой технологии.

Метод ионной имплантации был успешно апробирован для создания нанокристаллов ZnO в [5; 6]. В работах большое внимание уделялось влиянию режимов термообработки имплантированных слоев на фазовый состав сформированных нанокомпозитов. В то же время закономерности формирования цинк-содержащих нановключений при вариации концентрации имплантированных атомов изучены недостаточно. В данной работе проанализировано влияние термообработки, а также степени пересыщения атомами цинка на структурно-фазовый состав и люминесцентные свойства имплантированных слоев оксида кремния.

**Материалы и методы исследования.** Исходные образцы размером  $2 \times 2$  см вырезались из термически окисленных кремниевых пластин  $SiO_2(600 \text{ nm})/Si$ . Имплантация ионами цинка с энергией 130 кэВ и флюенсами  $5 \cdot 10^{16}$  и  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  выполнялась при комнатной температуре. Отжиг имплантированных образцов проводился при температуре 750 °C в течение 2 ч на воздухе. Распределение внедренных атомов в образцах определялось методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия с энергией 1,5 МэВ. Концентрационные профили цинка рассчитывались из экспериментальных спектров РОР с использованием программы SIMNRA [7] и сравнивались с профилями, полученными в результате моделирования процесса имплантации с помощью программы SRIM-2013 [8]. Структурно-фазовые превращения исследовались с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в режиме планарного и поперечного сечения, а также методом электронной дифракции на микроскопах Hitachi H-800 и JEOL JEM2100. Светоизлучающие свойства системы анализировались методом фотолюминесценции (ФЛ) в диапазоне 350–800 нм при возбуждении He–Cd лазером (325 нм).

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 приведены моделированные с помощью программы SRIM и рассчитанные из спектров POP концентрационные профили атомов цинка в диоксиде кремния после имплантации и термообработок. Рассчитанные из спектров POP концентрационные профили атомов цинка для образцов сразу после имплантации отличаются от моделированных в программе SRIM меньшим интегральным количеством внедренной примеси, в то время как положения максимумов пиков цинка ( $R_p$ ) совпадают. Термообработка при 750 °C в течение 2 ч приводит к существенному изменению формы концентрационных профилей – наблюдается снижение концентрации примеси в максимуме (до 6,2 % для флюенса  $5 \cdot 10^{16}$  и до 12,7 % – для флюенса  $1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>). Путем интегрирования площади под концентрационными профилями были рассчитаны потери примеси в процессе ионной имплантации и последующих термообработок. Наибольшие потери примеси характерны для образца, имплантированного большим флюенсом. Так, при имплантации флюенсом  $5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>, потеря примеси составляет 15 %, а при имплантации флюенсом  $1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> возрастает до 20 %. Длительная печная термообработка приводит к дополнительной потере примеси: 29 и 45 % для образцов, имплантированных флюенсами  $5 \cdot 10^{16}$  и  $1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> соответственно.

На рис. 2 представлены результаты ПЭМ-исследований в режиме поперечного сечения имплантированных ионами Zn<sup>+</sup> образцов диоксида кремния. Сразу после имплантации формируется слой нанокластеров цинка, глубина залегания которого хорошо согласуется с профилем распределения атомов цинка по глубине, рассчитанным из спектров POP (рис. 1). Стоит отметить, что в случае меньшего флюенса ( $5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>) средний размер нанокластеров составляет 2–3 нм, и их распределение по глубине имплантированного слоя (от 40 до 180 нм) достаточно равномерно. В случае имплантации с большим флюенсом ( $1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>) наряду с формированием однородного слоя мелких кластеров на глубине 60–100 нм наблюдается слой более крупных нанокластеров с размерами 5–7 нм.

Таким образом, в процессе имплантации формирование нанокластеров размерами 2–3 нм происходит при концентрации цинка в оксиде кремния 6–7 %. При возрастании концентрации Zn до 16–18 % формируются более крупные нанокластеры размером 5–7 нм.

На рис. 3 представлены ПЭМ-микрофотографии и картины электронной дифракции от образцов после термообработки (750 °C, 120 мин). В случае меньшего флюенса (рис. 3, а) термообработка приводит к разделению слоев, содержащих нанокластеры цинка. Слой, находящийся на глубине ~70 нм от поверхности, содержит одиночные нанокластеры размерами 5–6 нм.

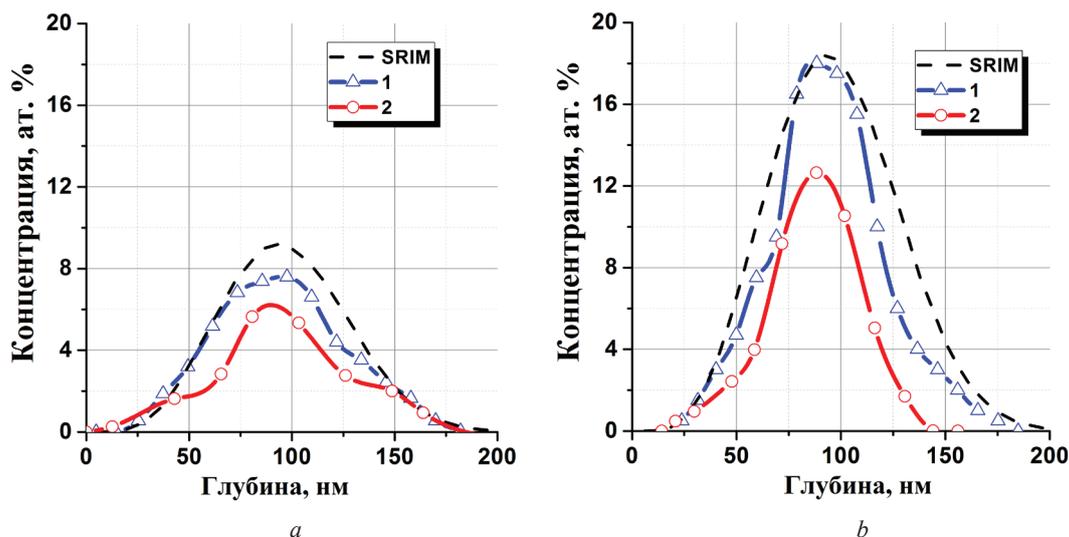


Рис. 1. Моделированные (пунктирная линия) и рассчитанные из данных POP глубинные профили распределения атомов Zn для образцов SiO<sub>2</sub>/Si, имплантированных ионами Zn с флюенсами  $5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> (а) и  $1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> (б) до (кривая 1) и после термообработки (кривая 2)

Fig. 1. Simulated (dash line) and calculated from RBS data depth distribution of Zn atoms for the SiO<sub>2</sub>/Si samples implanted with Zn fluences  $5 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-2</sup> (a) and  $1 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-2</sup> (b) before (line 1) and after (line 2) annealing

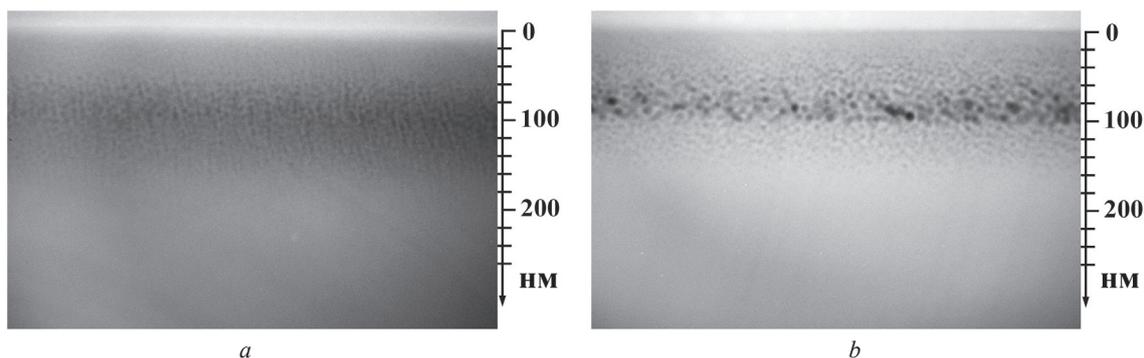


Рис. 2. ПЭМ-микрофотографии поперечного сечения образцов  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , имплантированных ионами Zn с флюенсами  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (a) и  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  (b)

Fig. 2. Cross-section TEM images of  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  samples implanted with Zn fluences  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (a) and  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  (b)

Наблюдаются и объединения кластеров в агломераты размерами от 10 до 20 нм. На глубине от 70 до 120 нм расположен второй слой, содержащий мелкие и крупные агломераты. Причем размеры скопления нанокластеров цинка соизмеримы с толщиной второго слоя. Третий слой содержит преимущественно мелкие нанокластеры цинка (размерами от 2 до 5 нм) и расположен на глубине от 130 до 180 нм. Наряду с этим мелкие кластеры формируются в приповерхностном слое, что можно объяснить диффузией атомов цинка к поверхности в процессе термообработки. В случае большего флюенса (рис. 3, b) термообработка приводит к формированию более узкого слоя, содержащего нанокластеры, который расположен в данном случае на глубине от 30 до 120 нм. Можно отметить «слипание» отдельных нанокластеров в области глубин от 60 до 90 нм. В этом случае формирование кластеров вблизи поверхности практически не наблюдается, так как при таком флюенсе даже в отсутствие отжига происходит формирование достаточно больших нанокластеров, как отмечено выше.

В процессе проведения термообработки имплантированных цинком слоев оксида кремния возможно формирование различных фаз как оксида цинка, так и силикатов цинка. Достаточное количество кислорода для образования фазы оксида цинка может поступать из окисляющей атмосферы в процессе термообработки, а также в результате разрыва кислородно-кремниевых связей при имплантации ионов цинка. Затем в процессе высокотемпературного отжига высвобожденные атомы кислорода диффундируют к нанокластерам цинка и могут образовывать фазу оксида цинка. Идентификация фаз, формируемых в процессе термообработки в образцах с различной концентрацией цинка, проводилась на основе данных ПЭМ в режиме планарного сечения в сочетании с электронной дифракцией.

Анализ ПЭМ-микрофотографий в режиме планарного сечения (рис. 3, c–f) показал, что в случае термообработки наблюдается формирование как отдельных нанокластеров (рис. 3, f), так и областей, состоящих из скопления мелких нанокристаллов (рис. 3, e). На картинах электронной дифракции для образцов, имплантированных меньшим флюенсом (вставка на рис. 3, c), наблюдаются ярко выраженные концентрические кольца, причем их число больше, чем для образцов, имплантированных большим флюенсом (вставка на рис. 3, d). Анализ картин электронной дифракции и расчеты межплоскостных расстояний (таблица) показали, что в случае образцов с меньшим флюенсом в процессе термообработки формируется фаза ромбического  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  [9], а в случае большего флюенса – фаза кубического  $\text{ZnO}$  [10]. Для образца с большим флюенсом были проведены дополнительные расчеты для определения постоянной решетки для фазы кубического  $\text{ZnO}$  F-43m сингонии (сфалерит), которая составила  $a = 0,3565$  нм. Рассчитанное значение существенно меньше табличных данных [11]. По снимкам ПЭМ в режиме планарного сечения была оценена доля атомов цинка, находящихся в сформированных кластерах. В случае меньшего флюенса эта величина составляет 15 %, тогда как для образца, имплантированного большим флюенсом, – 18 %.

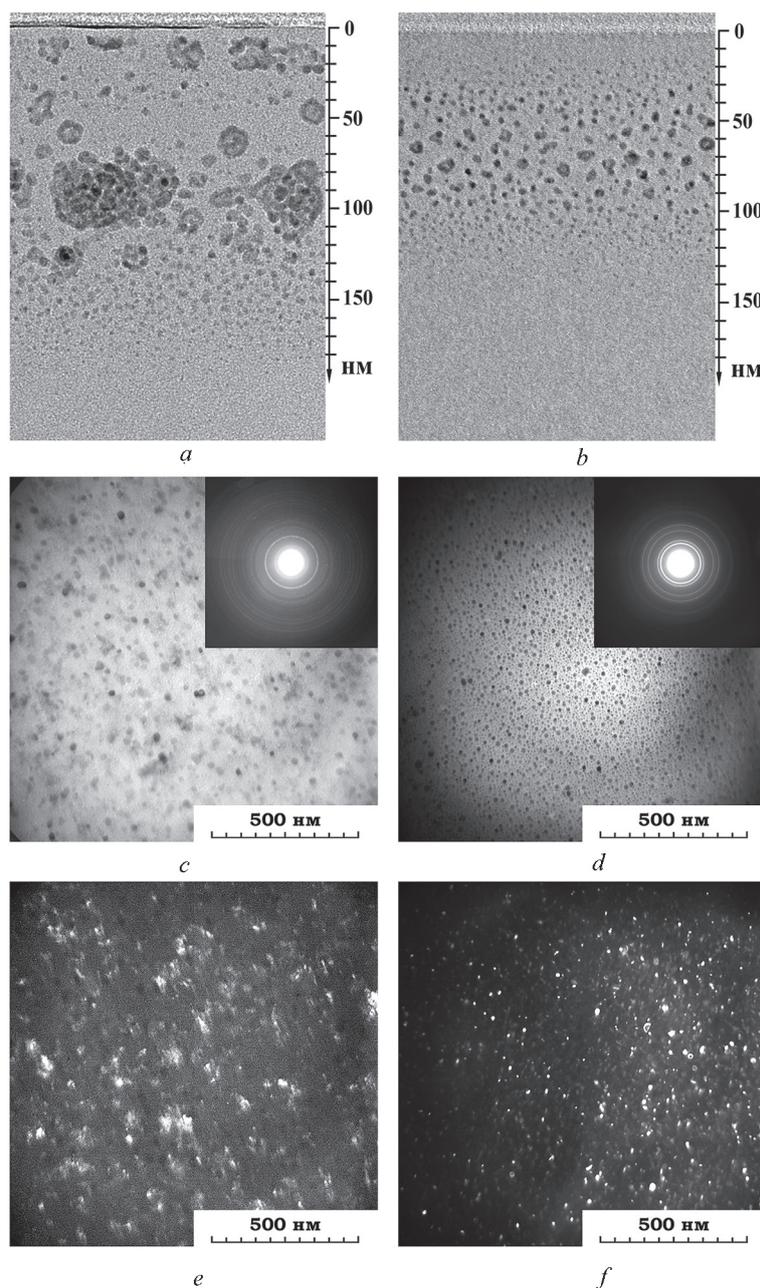


Рис. 3. ПЭМ-микрофотографии в режиме поперечного сечения (*a, b*) и планарного сечения в режиме светлого (*c, d*) и темного (*e, f*) поля структур  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , имплантированных ионами Zn флюенсами  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (*a, c, e*) и  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  (*b, d, f*) после термообработки

Fig. 3. Cross-section (*a, b*) and bright-field (*c, d*), and dark-field (*e, f*) plan-view TEM images of the  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  samples implanted with Zn fluences  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (*a, c, e*) and  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  (*b, d, f*) after annealing

Эти величины являются оценочными, поскольку в поле изображений ПЭМ регистрируется только часть сформированных нанокластеров, и возможно формирование преципитатов с размерами меньше предела разрешения микроскопа Hitachi H-800.

На рис. 4 представлены зарегистрированные при комнатной температуре спектры ФЛ синтезированных образцов. В спектрах образцов сразу после имплантации доминирует полоса в синей области спектра с максимумом при  $\sim 440 \text{ нм}$  (2,8 эВ), а также более слабая полоса в желтой области спектра при  $\sim 568 \text{ нм}$  (2,18 эВ). По-видимому, природа наблюдаемого свечения связана с дефектами в матрице оксида кремния. Так, полоса ФЛ в синей области спектра, вероятнее всего,

Экспериментальные и литературные табличные параметры кристаллических структур  $Zn_2SiO_4$  и  $ZnO$   
 Experimental and literary tabular parameters of the crystal structures of  $Zn_2SiO_4$  and  $ZnO$

Дифракция концевого кольца Diffraction of end ring	Измеренные из картин дифракции $d_{hkl}$ , Å $d_{hkl}$ , Å measured from the diffraction pictures	Табличные значения $d_{hkl}$ для ромбической сингонии (R-3) $Zn_2SiO_4$ , Å {hkl} [9] Table values of $d_{hkl}$ for the orthorhombic syngony (R-3) $Zn_2SiO_4$ , Å {hkl} [9]	Табличные значения $d_{hkl}$ для кубической сингонии (F-43m) $ZnO$ , Å {hkl} [10] Table values of $d_{hkl}$ for the cubic syngony (F-43m) $ZnO$ , Å {hkl} [10]
SiO <sub>2</sub> <Zn(5 · 10 <sup>16</sup> )>/Si, отжиг при 750 °C в течение 2 ч			
1	3,2322	3,2320 {010}	–
2	2,7511	2,7510 {001}	–
3	2,5717	2,5490 {200}	–
4	2,4242	2,4210 {101}	–
5	2,0975	2,0949 {011}	–
6	1,9973	2,0014 {210}	–
7	1,8872	1,8698 {201}	–
8	1,7095	1,6993 {011}	–
SiO <sub>2</sub> <Zn(1 · 10 <sup>17</sup> )>/Si, отжиг при 750 °C в течение 2 ч			
1	2,0591	–	2,0583 {111}
2	1,7897	–	1,7825 {200}
3	1,2599	–	1,2604 {220}
4	1,0819	–	1,0749 {311}
5	0,8201	–	0,8179 {331}
6	0,7996	–	0,7972 {420}

обусловлена дефектным комплексом  $=Si(O_2)$  и  $=Si$ : [12]. В роли таких центров могут выступать дефекты типа дефицита кислорода в самой матрице SiO<sub>2</sub>, связанные с атомами Zn [13]. Полоса в желтой области спектра, возможно, связана с силиленовым центром ( $=Si$ ): [14]. Стоит отметить, что интенсивность люминесценции выше в случае образца, имплантированного меньшим флюенсом. Очевидно, что наряду со светоизлучающими центрами, в процессе имплантации в матрице оксида кремния формируются дефекты, являющиеся центрами безызлучательной рекомбинации, что негативно влияет на интенсивность ФЛ. В роли таких центров могут выступать трехкоординированный атом кремния (E-центр  $O_3 \equiv Si^{\bullet}$ ), пероксидные радикалы ( $\equiv Si-O-O^{\bullet}$ ) и др.

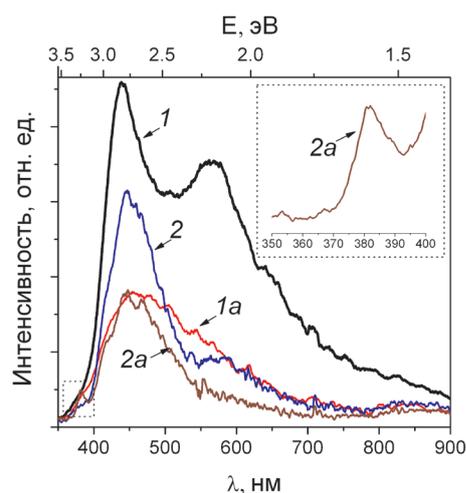


Рис. 4. Спектры ФЛ структур SiO<sub>2</sub>/Si, имплантированных ионами Zn флюенсами  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (1, 1a) и  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  (2, 2a) до (1, 2) и после (1a, 2a) отжига

Fig. 4. PL spectra of the samples implanted with Zn fluences  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (1, 1a) and  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  (2, 2a) before (1, 2) and after annealing (1a, 2a)

[13]. Непротиворечиво предположить, что концентрация таких центров будет меньше в случае меньшего флюенса. Это, в свою очередь, может объяснить более интенсивную люминесценцию для образца, имплантированного меньшим флюенсом.

Последующая термообработка приводит к интегральному уменьшению интенсивности ФЛ, что дополнительно подтверждает дефектное происхождение регистрируемой ФЛ в видимой области спектра для неотожженных образцов. В спектрах отожженных образцов по-прежнему доминирует полоса в синей области спектра, однако стоит отметить две особенности, связанные с формированием фаз  $Zn_2SiO_4$  и  $ZnO$  для образцов, имплантированных флюенсами  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  соответственно. Известно, что свечение виллемита ( $Zn_2SiO_4$ ) проявляется в видимой области с максимумом при 528 нм (2,35 эВ) [15], тогда как характерным проявлением люминесценции фазы оксида цинка является полоса в УФ области при 380 нм [5; 6]. Так, в спектре отожженного образца, имплантированного меньшей дозой, интенсивность свечения в области 500–700 нм выше, чем для отожженного образца, им-

плантированного большей дозой. Это может быть обусловлено вкладом в люминесценцию сигнала от фазы  $Zn_2SiO_4$ . В случае образца с большим флюенсом после высокотемпературной термообработки при  $750\text{ }^\circ\text{C}$  проявилась полоса в УФ диапазоне при  $381\text{ нм}$ , обусловленная краевой эмиссией нанокристаллов  $ZnO$ . Тем не менее, эмиссионный выход от сформированных нанокристаллов довольно слаб. Вероятнее всего, это обусловлено фактом растворения значительной части цинка в матрице оксида кремния, что уменьшает ее пропускание в видимой области спектра, тем самым подавляя сигнал ФЛ от синтезированных нанокристаллов.

**Закключение.** Методом высокодозной ионной имплантации сформированы слои аморфного диоксида кремния с концентрацией цинка в максимуме  $6\text{--}7$  и  $16\text{--}18\%$ . Показано, что уже в процессе ионной имплантации при комнатной температуре формируются нанокластеры размером от  $1$  до  $7\text{ нм}$  в зависимости от степени пересыщения атомами цинка. При длительном печном отжиге зарегистрировано формирование кристаллической фазы  $Zn_2SiO_4$  (пространственная группа симметрии  $R\text{-}3$ ) – для образцов с меньшим флюенсом и кубического  $ZnO$  (пространственная группа симметрии  $F\text{-}43m$ ) – для образцов с большим флюенсом. Данные POP показали, что увеличение флюенса внедряемой примеси цинка в  $SiO_2$  приводит к возрастанию потери примеси как при имплантации, так и в процессе последующей термообработки. В случае большего флюенса суммарная потеря примеси составила  $65\%$ . Анализ данных ФЛ показал наличие радиационных дефектов, концентрация которых уменьшается после проведения термообработки. В спектрах ФЛ отожженных образцов проявляется слабое свечение от фаз  $Zn_2SiO_4$  и  $ZnO$  для образцов, имплантированных флюенсами  $5 \cdot 10^{16}$  и  $1 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$  соответственно. Слабая интенсивность сигнала ФЛ от синтезированных нанокристаллов, предположительно, обусловлена атомами  $Zn$ , находящимися в матрице  $SiO_2$  в растворенном состоянии (не в составе нанокластеров).

**Благодарности.** Работа выполнена при поддержке БРФФИ (грант № T19PM-041) и РФФИ (грант 19-57-04005).

**Acknowledgements.** The work is supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant no. T19PM-041) and Russian Foundation for Basic Research (grant no. 19-57-04005).

### Список использованных источников

1. Investigation of structural and electrical properties of ZnO varistor samples doped with different additives / M. M. Saadeldin [et al.] // NRIAG Journal of Astronomy and Geophysics. – 2018. – Vol. 7, N 2. – P. 201–207. <https://doi.org/10.1016/j.nrjag.2018.06.002>
2. Interface control for pure ultraviolet electroluminescence from nano-ZnO-based heterojunction devices / D. You [et al.] // Science Bulletin. – 2018. – Vol. 63, N 1. – P. 38–45. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2017.12.006>
3. ZnO-based nanostructured electrodes for electrochemical sensors and biosensors in biomedical applications / N. P. Shetti [et al.] // Biosensors and Bioelectronics. – 2019. – Vol. 141. – Art. 111417 (12 p.). <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111417>
4. Hsueh, T.-J. A transparent ZnO nanowire MEMS gas sensor prepared by an ITO micro-heater / T.-J. Hsueh, C.-H. Peng, W.-S. Chen // Sensors & Actuators: B. Chemical. – 2020. – Vol. 304. – Art. 127319 (32 p.). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127319>
5. Zhong, K. Photoluminescence from zinc oxide quantum dots embedded in silicon dioxide matrices / K. Zhong // Spectrosc. Lett. – 2013. – Vol. 46, N 3. – P. 160–164. <https://doi.org/10.1080/00387010.2012.704475>
6. Fabrication of ZnO nanoparticles in  $SiO_2$  by ion implantation combined with thermal oxidation / H. Amekura [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 87, N 1. – Art. 013109 (3 p.). <https://doi.org/10.1063/1.1989442>
7. Mayer, M. SIMNRA, a simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA / M. Mayer // Application of Accelerators in Research and Industry. – New York, 1999. – Vol. 475 – P. 541–544. <https://doi.org/10.1063/1.59188>
8. Biersack, J. P. The Stopping and Range of Ions in Solids / J. P. Biersack, J. F. Ziegler // Ion Implantation Techniques. – Berchtesgaden, 1982. – Vol. 10. – P. 122–156. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-68779-2\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-642-68779-2_5)
9. Swanson, H. E. Standard x-ray diffraction powder patterns / H. E. Swanson, N. T. Gilfrich, M. I. Cook. – Washington, 1957. – Vol. 7. – P. 62–64. <https://doi.org/10.6028/nbs.circ.539v7>
10. Kinetics of the Wurtzite-to-Rock-Salt Phase Transition in ZnO at High Pressure / V. L. Solozhenko [et al.] // J. Phys. Chem. A. – 2011. – Vol. 115, N 17. – P. 4354–4358. <https://doi.org/10.1021/jp201544f>
11. Synthesis and Thermal Stability of Cubic ZnO in the Salt Nanocomposites / P. S. Sokolov [et al.] // Rus. Chem. Bul. – 2010. – Vol. 59, N 2. – P. 325–328. <https://doi.org/10.1007/s11172-010-0082-7>
12. Uchino, T. Structure and formation mechanism of blue-light-emitting centers in silicon and silica-based nanostructured materials / T. Uchino, N. Kurumoto, N. Sagawa // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 73, N 23. – Art. 233203 (4 p.). <https://doi.org/10.1103/physrevb.73.233203>
13. Skuja, L. Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide / L. Skuja // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1998. – Vol. 239, N 1–3. – P. 16–48. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00720-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00720-0)

14. Numerical simulation of intrinsic defects in  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  / V. A. Gritsenko [et al.] // *Semiconductors*. – 2001. – Vol. 35, N 9. – P. 997–1005. <https://doi.org/10.1134/1.1403563>

15. Electronic structure and photoluminescence properties of Zn-ion implanted silica glass before and after thermal annealing / D. A. Zatsepin [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2016. – Vol. 432. – P. 183–188. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.10.002>

## References

1. Saadeldin M. M., Desouky O. A., Ibrahim M., Khalil G. E., Helali M. Y. Investigation of structural and electrical properties of ZnO varistor samples doped with different additives. *NRIAG Journal of Astronomy and Geophysics*, 2018, vol. 7, no. 2, pp. 201–207. <https://doi.org/10.1016/j.nrjag.2018.06.002>

2. You D., Xu C., Qin F., Zhu Z., Manohari A. G., Xu W., Zhao J., Liu W. Interface control for pure ultraviolet electroluminescence from nano-ZnO-based heterojunction devices. *Science Bulletin*, 2018, vol. 63, no. 1, pp. 38–45. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2017.12.006>

3. Shetti N. P., Bukkitgar S. D., Reddy K. R., Reddy Ch. V., Aminabhavi T. M. ZnO-based nanostructured electrodes for electrochemical sensors and biosensors in biomedical applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 2019, vol. 141, art. 111417 (12 p.). <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111417>

4. Hsueh T.-J., Peng C.-H., Chen W.-S. A transparent ZnO nanowire MEMS gas sensor prepared by an ITO micro-heater. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 2020, vol. 304, art. 127319 (32 p.). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127319>

5. Zhong K. Photoluminescence from zinc oxide quantum dots embedded in silicon dioxide matrices. *Spectroscopy Letters*, 2013, vol. 46, no. 3, pp. 160–164. <https://doi.org/10.1080/00387010.2012.704475>

6. Amekura H., Umeda N., Sakuma Y., Kishimoto N., Buchal Ch. Fabrication of ZnO nanoparticles in  $\text{SiO}_2$  by ion implantation combined with thermal oxidation. *Applied Physics Letters*, 2005, vol. 87, no. 1, art. 013109 (3 p.). <https://doi.org/10.1063/1.1989442>

7. Mayer M. SIMNRA, a simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA. *Application of Accelerators in Research and Industry*. New York, 1999, vol. 475, pp. 541–544. <https://doi.org/10.1063/1.59188>

8. Biersack J. P., Ziegler J. F. The Stopping and Range of Ions in Solids. *Ion Implantation Techniques*. Berchtesgaden, 1982, vol. 10, pp. 122–156. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-68779-2\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-642-68779-2_5)

9. Swanson H. E., Gilfrich N. T., Cook M. I. *Standard x-ray diffraction powder patterns*. Washington, 1957, vol. 7, pp. 62–64. <https://doi.org/10.6028/nbs.circ.539v7>

10. Solozhenko V. L., Kurakevych O. O., Sokolov P. S., Baranov A. N. Kinetics of the Wurtzite-to-Rock-Salt Phase Transition in ZnO at High Pressure. *Journal of Physical Chemistry A*, 2011, vol. 115, no. 17, pp. 4354–4358. <https://doi.org/10.1021/jp201544f>

11. Sokolov P. S., Baranov A. N., Dobrokhotov Zh. V., Solozhenko V. L. Synthesis and Thermal Stability of Cubic ZnO in the Salt Nanocomposites. *Russian Chemical Bulletin*, 2010, vol. 59, no. 2, pp. 325–328. <https://doi.org/10.1007/s11172-010-0082-7>

12. Uchino T., Kurumoto N., Sagawa N. Structure and formation mechanism of blue-light-emitting centers in silicon and silica-based nanostructured materials. *Physical Review B*, 2006, vol. 73, no. 23, art. 233203 (4 p.). <https://doi.org/10.1103/physrevb.73.233203>

13. Skuja L. Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, vol. 239, no. 1–3, pp. 16–48. [https://doi.org/10.1016/s0022-3093\(98\)00720-0](https://doi.org/10.1016/s0022-3093(98)00720-0)

14. Gritsenko V. A., Novikov Yu. N., Shaposhnikov A. V., Morokov Yu. N. Numerical simulation of intrinsic defects in  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . *Semiconductors*, 2001, vol. 35, no. 9, pp. 997–1005. <https://doi.org/10.1134/1.1403563>

15. Zatsepin D. A., Zatssepin A. F., Boukhvalov D. W., Kurmaev E. Z., Pchelkina Z. V., Gavrilov N. V. Electronic structure and photoluminescence properties of Zn-ion implanted silica glass before and after thermal annealing. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2016, vol. 432, pp. 183–188. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.10.002>

## Информация об авторах

Моховиков Максим Александрович – науч. сотрудник. Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ (ул. Курчатова, 7, 220108, Минск, Республика Беларусь). E-mail: m.mohovikov@gmail.com.

Мильчанин Олег Владимирович – ст. науч. сотрудник. Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ (ул. Курчатова, 7, 220108, Минск, Республика Беларусь). E-mail: milchanin@tut.by.

Пархоменко Ирина Николаевна – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник. Белорусский государственный университет (ул. Курчатова, 5, 220108, Минск, Республика Беларусь). E-mail: parkhomenko@bsu.by.

Комаров Фадей Фадеевич – член-корреспондент, д-р физ.-мат. наук, заведующий лабораторией. Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ (ул. Курчатова, 7, 220108, Минск, Республика Беларусь). E-mail: komarovf@bsu.by.

## Information about authors

Makhavikou Maxim A. – Researcher. A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems (7, Kurchatov Str., 220108, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: m.mohovikov@gmail.com.

Milchanin Oleg V. – Senior researcher. A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems (7, Kurchatov Str., 220108, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: milchanin@tut.by.

Parkhomenko Irina N. – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior researcher. Belarusian State University (5, Kurchatov Str., 220108, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: parkhomenko@bsu.by.

Komarov Fadei F. – Corresponding Member, D. Sc. (Physics and Mathematics), Head of the Laboratory. A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems (7, Kurchatov Str., 220108, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: komarovf@bsu.by.

*Власукова Людмила Александровна* – канд. физ.-мат. наук, заведующий лабораторией. Белорусский государственный университет (ул. Курчатова, 5, 220108, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vlasukova@bsu.by.

*Королев Дмитрий Сергеевич* – канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник. Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского (пр. Гагарина, 23, 603950, Нижний Новгород, Российская Федерация). E-mail: dmkorolev@phys.unn.ru.

*Мудрый Александр Викторович* – канд. физ.-мат. наук, гл. науч. сотрудник. НПЦ НАН Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mudryi@ifftp.bas-net.by.

*Живулько Вадим Дмитриевич* – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник. НПЦ НАН Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vad.zhiv@gmail.com.

*Арно Янсе ван Вуурен* – канд. наук, науч. сотрудник. Центр просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, Университет Нельсона Манделы (корпус 124, 6001, Порт-Элизабет, Южная Африка). E-mail: arnojvv@gmail.com.

*Vlasukova Liudmila A.* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Head of the Laboratory. Belarusian State University (5, Kurchatov Str., 220108, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vlasukova@bsu.by.

*Korolev Dmitriy S.* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Researcher. Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod (23, Gagarin Ave., 603950, Nizhny Novgorod, Russian Federation). E-mail: dmkorolev@phys.unn.ru.

*Mudryi Alexander V.* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Chief researcher. Scientific and Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mudryi@ifftp.bas-net.by.

*Zhivulko Vadim D.* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior researcher. Scientific and Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vad.zhiv@gmail.com.

*Arno Janse van Vuuren* – Ph. D., Researcher. Centre for High Resolution Transmission Electron Microscopy, Nelson Mandela Metropolitan University (building 124, 6001, Port Elizabeth, South Africa). E-mail: arnojvv@gmail.com.