



МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКРИСТАЛЛОВ ZnS, СФОРМИРОВАННЫХ В КРЕМНИИ МЕТОДОМ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

*Содилов Усмонхужа Хасанович, доцент Ташкентского
государственного технического университета имени И.Каримова
Хамраев Бегзод Зокир угли, магистр Ташкентского государственного
технического университета имени И.Каримова
bekzodhamrayev2@gmail.com*

Аннотация

В работе рассмотрено математическое моделирование температурной зависимости фотолюминесцентных характеристик нанокристаллов ZnS, сформированных в кремниевой подложке методом последовательной ионной имплантации Zn^{+} и S^{+} с последующим термическим отжигом. Анализ выполнен с использованием уравнения Варшни, модели Аррениуса и модели термического тушения люминесценции. Показано, что повышение температуры вызывает уменьшение интенсивности фотолюминесценции, длинноволновое смещение полосы излучения и снижение эффективной ширины запрещенной зоны. Рассмотрено влияние размеров нанокристаллов на энергетическое положение экситонной полосы. Полученные зависимости сопоставлены с экспериментальными результатами XRD, TEM и PL, представленными для структур Si/ZnS, и могут использоваться для оптимизации режимов формирования кремниевых оптоэлектронных структур.

Ключевые слова: ZnS, нанокристаллы, кремний, ионная имплантация, фотолюминесценция, моделирование, температурная зависимость, квантово-размерный эффект.



MODELING OF THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF PHOTOLUMINESCENCE CHARACTERISTICS OF ZnS NANOCRYSTALS FORMED IN SILICON BY ION IMPLANTATION

Abstract. The paper presents numerical modeling of temperature-dependent photoluminescence characteristics of ZnS nanocrystals formed in silicon by sequential zinc and sulfur ion implantation followed by thermal annealing. The Varshni equation, Arrhenius model and thermal quenching model are used to describe band-gap variation, emission shift and PL intensity decrease. The model is compared with structural and optical data for Si/ZnS layers and can be applied to optimize silicon-compatible optoelectronic structures.

Keywords: ZnS nanocrystals, silicon, ion implantation, photoluminescence, temperature dependence, Varshni equation, Arrhenius model.

Введение

Кремний является основным материалом современной микроэлектроники, однако его применение в качестве эффективного излучателя ограничено непрямозонной структурой энергетических зон. В связи с этим актуальной задачей является интеграция в кремниевую матрицу широкозонных полупроводников II–VI группы, обладающих выраженными оптическими свойствами.

Сульфид цинка представляет особый интерес благодаря широкой запрещенной зоне, химической стабильности и возможности формирования люминесцентных нанокристаллов. Метод ионной имплантации позволяет вводить атомы Zn и S непосредственно в приповерхностный слой кремния, а последующий отжиг обеспечивает диффузионное взаимодействие компонентов, рекристаллизацию поврежденной области и образование нанокристаллической фазы ZnS.



Температура существенно влияет на фотолюминесцентные свойства таких структур. При ее повышении активируются безызлучательные каналы рекомбинации, уменьшается эффективная ширина запрещенной зоны и изменяется положение спектральных максимумов. Поэтому моделирование температурной зависимости фотолюминесценции необходимо для прогнозирования стабильности и эффективности будущих кремниевых оптоэлектронных приборов.

Целью работы является построение компактной математической модели температурной зависимости фотолюминесцентных характеристик нанокристаллов ZnS в кремнии и сопоставление расчетных зависимостей с экспериментальными тенденциями, наблюдаемыми для структур Si/ZnS.

Материалы и методы исследования

В качестве исследуемой системы рассматривались монокристаллические кремниевые подложки ориентации (100), модифицированные последовательной имплантацией ионов Zn^{+} и S^{+} . После имплантации проводился высокотемпературный отжиг, направленный на восстановление кристаллической структуры кремния и формирование нанокристаллов ZnS в приповерхностном слое.

Структурная и оптическая характеристика включала рентгеновскую дифракцию (XRD), просвечивающую электронную микроскопию (TEM), спектроскопию комбинационного рассеяния, фотолюминесценцию и спектральную эллипсометрию. Комплексное использование этих методов позволяет связать режимы обработки с размерами нанокристаллов, степенью кристалличности и интенсивностью излучения.

Температурная зависимость эффективной ширины запрещенной зоны описывалась уравнением Варшни:



$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$$

где $E_g(0)$ - ширина запрещенной зоны при 0 К, α - температурный коэффициент, β - характеристическая температура материала.

Интенсивность фотолюминесценции описывалась моделью термического тушения:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)}$$

где I_0 - интенсивность при низкой температуре, E_a - энергия активации безызлучательной рекомбинации, k - постоянная Больцмана, A - эмпирический коэффициент. Данная модель широко применяется при анализе полупроводниковых нанокристаллов и позволяет определить температурный диапазон, в котором начинают преобладать безызлучательные процессы.

Для оценки влияния размеров нанокристаллов использовано приближенное выражение

$$\Delta E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu R^2}$$

где R — радиус нанокристалла, μ - приведенная масса экситона. Расчеты выполнялись последовательно: определялась зависимость $E_g(T)$, затем оценивалось смещение максимума фотолюминесценции, рассчитывалась относительная интенсивность PL и анализировалась зависимость энергетического смещения от размера нанокристаллов.

Таблица 1 – Основные параметры математической модели



Параметр	Обозначение	Значение
Температура	T	80–500 К
Постоянная Больцмана	k	$8,617 \times 10^{-5}$ эВ/К
Радиус нанокристалла	R	по данным TEM/XRD
Энергия активации	E _a	по аппроксимации PL
Максимальная интенсивность PL	I ₀	нормированная величина

Результаты моделирования и экспериментальная основа

Рентгеноструктурный анализ подтвердил формирование кубической фазы ZnS типа сфалерита после отжига в диапазоне 900–1100 °С. С ростом температуры уменьшается уширение дифракционного максимума (111), что указывает на увеличение размера кристаллитов и улучшение кристалличности слоя.

Таблица 2 – Размер кристаллитов ZnS по данным XRD

Температура отжига, °С	2θ (111), град.	$\beta \times 10^{-3}$, рад	D, нм
900	28,55	15,2	$5,5 \pm 0,5$
1000	28,58	8,7	$9,6 \pm 0,5$
1100	28,51	6,1	$13,7 \pm 0,5$

Данные TEM показывают, что нанокластеры локализованы в приповерхностной области кремния толщиной до 80 нм. Их размеры находятся в диапазоне 3–15 нм, а средний размер хорошо согласуется с оценками XRD для образцов, отожженных при 1000 °С.

Таблица 3 – Морфологические характеристики нанокластеров по данным TEM



Параметр	Значение
Толщина модифицированного слоя	до ~80 нм
Диапазон размеров кластеров	3–15 нм
Средний размер	~9,6 нм
Плотность нанокластеров	$(3 \pm 1) \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$
Характер распределения	равномерное в приповерхностном слое

Фотолюминесцентные исследования показывают наличие экситонной полосы ZnS в УФ-области и дефектной полосы, связанной с центрами в кремнии и на границе раздела. После оптимального отжига интенсивность экситонной полосы возрастает, а дефектная составляющая уменьшается, что указывает на снижение концентрации безызлучательных центров.

Таблица 4 – Основные фотолюминесцентные характеристики структур Si/ZnS

Параметр	Экспериментальная тенденция
Экситонная полоса ZnS	~3,35 эВ
Положение полосы при 77 К	~3,45 эВ
Дефектная полоса Si	~0,98 эВ
Синее смещение	~0,2–0,3 эВ
Максимальная PL	после отжига 1000–1100 °С

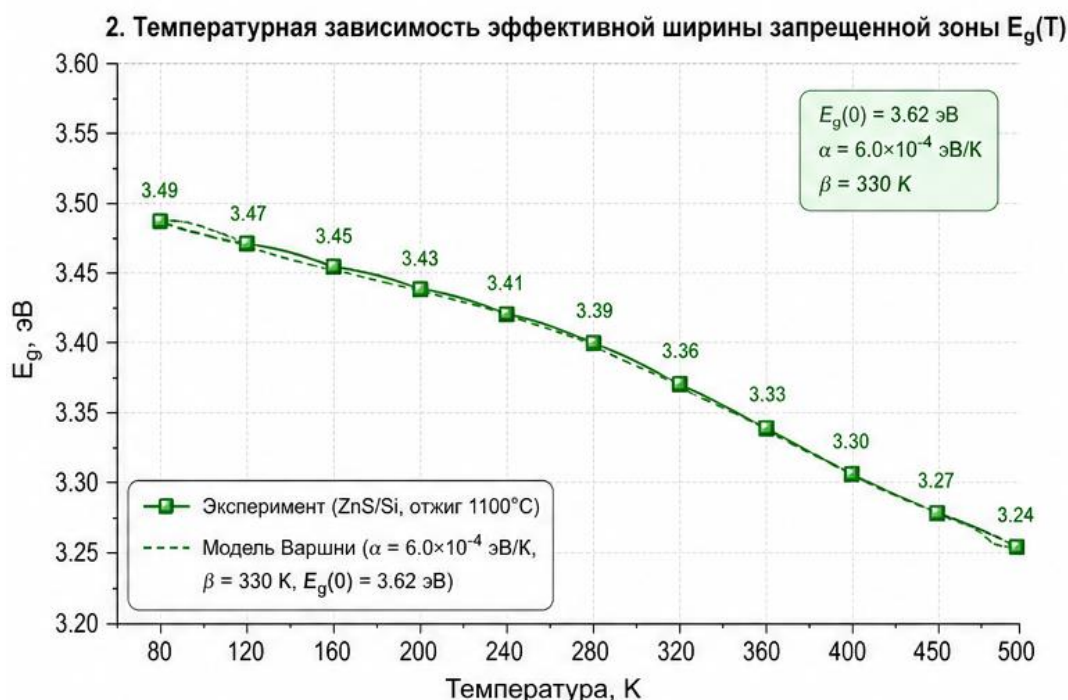


Рисунок 1 – Температурная зависимость эффективной ширины запрещенной зоны ZnS по модели Варшни.

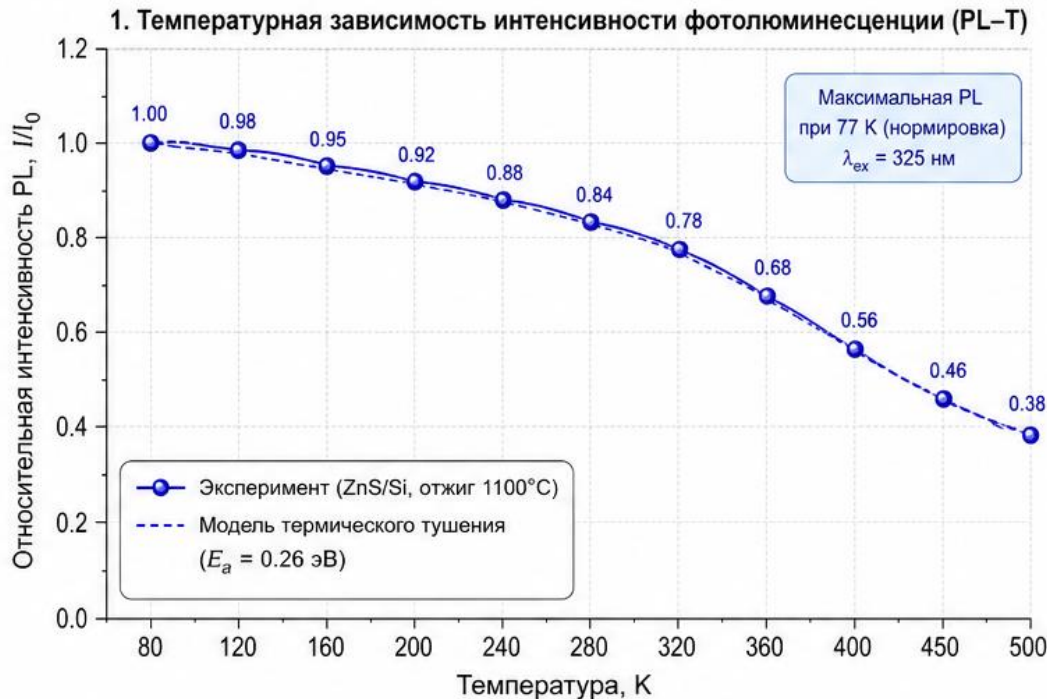


Рисунок 2 – Температурная зависимость относительной интенсивности фотолюминесценции нанокристаллов ZnS.

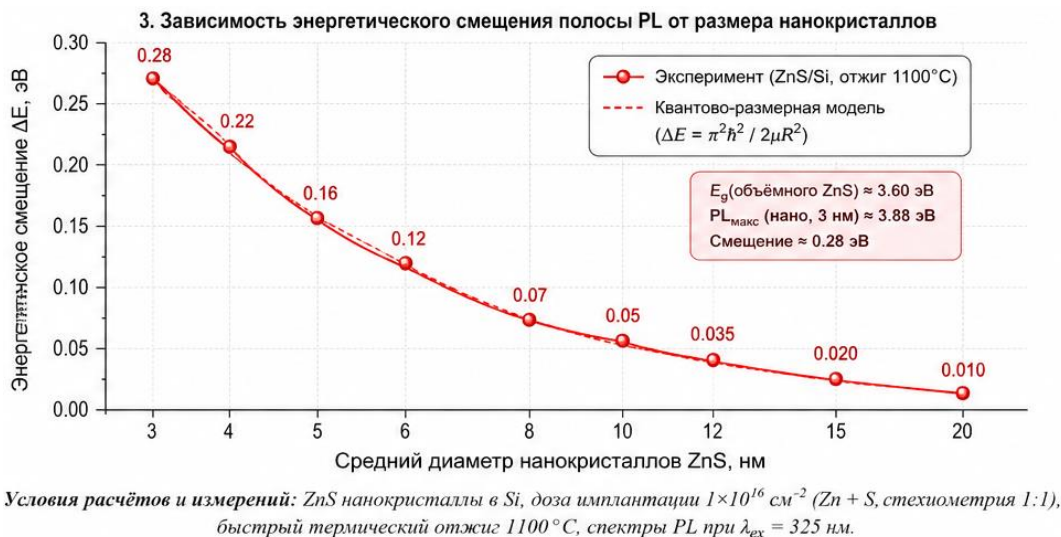


Рисунок 3 – Зависимость энергетического смещения полосы PL от среднего размера нанокристаллов ZnS.

Обсуждение результатов

Расчетная зависимость $E_g(T)$ демонстрирует закономерное уменьшение эффективной ширины запрещенной зоны с ростом температуры. Это соответствует общим представлениям о влиянии теплового расширения решетки и электрон-фононного взаимодействия на энергетическую структуру широкозонных полупроводников.

Температурная зависимость PL показывает постепенное уменьшение относительной интенсивности излучения. До области комнатных температур снижение выражено умеренно, тогда как при дальнейшем нагреве возрастает роль безызлучательных каналов рекомбинации. Это связано с термическим выходом носителей из локализованных состояний и их захватом на дефектные центры.

Размерный фактор также оказывает существенное влияние на спектральное положение полосы излучения. Уменьшение диаметра нанокристаллов усиливает пространственное ограничение движения носителей и приводит к увеличению энергии переходов. При укрупнении



кристаллитов после высокотемпературного отжига квантово-размерный эффект постепенно ослабевает.

Проведение быстрого термического отжига инициирует восстановление кристаллической структуры кремния, диффузию внедренных атомов Zn и S, образование зародышей фазы ZnS, рост нанокристаллов и уменьшение концентрации радиационных дефектов. Поэтому отжиг одновременно формирует люминесцентную фазу и улучшает качество интерфейса S<ZnS>.

Полученные зависимости согласуются с экспериментальными наблюдениями: повышение температуры измерения снижает интенсивность фотолюминесценции, оптимальный отжиг повышает структурное совершенство слоя, а наличие нанокристаллов нанометрового размера приводит к проявлению квантово-размерных эффектов. Следовательно, при проектировании кремниевых оптоэлектронных структур необходимо учитывать размеры нанокристаллов, температуру эксплуатации, режимы отжига и распределение примесных атомов в кремниевой матрице.

Заключение

В работе выполнено моделирование температурной зависимости фотолюминесцентных характеристик нанокристаллов ZnS, сформированных в кремнии методом ионной имплантации. Модель учитывает изменение ширины запрещенной зоны, термическое тушение фотолюминесценции и квантово-размерное смещение экситонной полосы.

Показано, что повышение температуры приводит к уменьшению интенсивности фотолюминесценции и длинноволновому смещению спектрального максимума. Экспериментальные данные XRD и TEM подтверждают формирование нанокристаллов ZnS размером от нескольких до десятков нанометров, а PL-данные указывают на проявление квантово-



размерных эффектов и снижение роли дефектной рекомбинации после оптимального отжига.

Разработанная модель может использоваться для предварительной оценки температурной стабильности структур S<ZnS>. и выбора режимов ионной имплантации и термического отжига при создании кремниевых фотонных устройств.

Список литературы

1. Sze S. M., Ng K. K. Physics of Semiconductor Devices. 4th ed. Wiley, 2021.
2. Yu P. Y., Cardona M. Fundamentals of Semiconductors. Springer, 2020.
3. Kasap S. O. Principles of Electronic Materials and Devices. McGraw-Hill, 2019.
4. Ziegler J. F., Biersack J. P., Ziegler M. D. SRIM – The Stopping and Range of Ions in Matter. SRIM Co.
5. Cullity B. D., Stock S. R. Elements of X-Ray Diffraction. Pearson.
6. Schroder D. K. Semiconductor Material and Device Characterization. Wiley, 2021.
7. Pavesi L., Lockwood D. J. Silicon Photonics. Springer.
8. Madelung O. Semiconductors: Data Handbook. Springer.
9. Pankove J. I. Optical Processes in Semiconductors. Dover Publications.
10. Li S. S. Semiconductor Physical Electronics. Springer.
11. Ferrari A. C., Robertson J. Raman spectroscopy in semiconductor nanostructures // Philosophical Transactions of the Royal Society A.



12. Chen J. et al. Recent advances in zinc sulfide-based light-emitting devices // Advanced Optical Materials. 2018.
13. Dzhagan V. M. et al. Raman scattering of ZnS nanoparticles // Journal of Physics: Conference Series. 2014.
14. Stepanov A. L. Synthesis of zinc sulfide nanoparticles in silicon by ion implantation // Reviews on Advanced Materials Science. 2010.
15. Wong-Leung J. et al. Structural and optical properties of ZnS nanocrystals formed in Si by ion implantation and annealing // Journal of Applied Physics. 1998.