

06

Создание пористых слоев германия имплантацией ионами серебра

© А.Л. Степанов^{1,2}, В.В. Воробьев², В.И. Нуждин¹,
В.Ф. Валеев¹, Ю.Н. Осин²

¹ Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН, Казань, Россия

² Междисциплинарный центр „Аналитическая микроскопия“ Казанского федерального университета, Казань, Россия

E-mail: aanstep@gmail.com

Поступило в Редакцию 3 апреля 2017 г.

Предлагается методика формирования слоев пористого германия (*P-Ge*) с наночастицами Ag, основанная на низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионами металла монокристаллического германия (*c-Ge*). Для ее демонстрации проведена имплантация ионами Ag⁺ полированной пластины *c-Ge* с энергией 30 keV при дозе $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см² и плотности тока в ионном пучке 5 μ A/см². Методами высокоразрешающей сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии, а также рентгеноспектрального микрозондового анализа и дифракции отраженных электронов показано, что в результате проведенной имплантации на поверхности *c-Ge* формируется пористый аморфный слой *P-Ge* губчатой структуры, состоящей из сетки пересекающихся нанонитей, средний диаметр которых составляет ~ 10 –20 nm. На концах нитей прослеживается образование наночастиц Ag. Также установлено, что формирование пор при проведении имплантации ионами Ag⁺ сопровождается эффективным распылением поверхности Ge.

DOI: 10.21883/0000000000

Пористый германий (*P-Ge*), впервые экспериментально обнаруженный и описанный в работе [1], в настоящее время массово используется в оптоэлектронике и наряду с Si является материалом, служащим для создания элементов солнечных батарей [2]. Существуют различные технологии формирования слоев *P-Ge*, такие как электрохимическая обработка монокристаллического германия (*c-Ge*) в высококонцентрированных электролитах [3], стимулированное плазмой химическое осаждение

дение из паровой фазы [4], метод искрового разряда [5], термический отжиг керамических пленок GeO_2 в атмосфере водорода [6] и др.

Особый интерес представляет эффективная методика получения наноразмерных тонких слоев $P\text{-Ge}$ на поверхности Ge в результате его высокодозовой имплантации различными ионами в вакууме. По-видимому, первой публикацией, в которой продемонстрировано появление пористой структуры $P\text{-Ge}$ на поверхности $c\text{-Ge}$ при его имплантации ионами Ge^+ с энергией 50 keV, следует считать работу [7]. В дальнейшем пористая структура наблюдалась, как показано в обзоре [8], для аморфного германия ($a\text{-Ge}$) или $c\text{-Ge}$ при низкоэнергетической и высокоэнергетической ($> 1 \text{ MeV}$) имплантации различными ионами: Ga^+ , Ge^+ , Mn^+ , Ni^+ , In^+ , Sn^+ , Sb^+ , I^+ , Au^+ и Bi^+ . Отметим при этом, что имплантация ионами Ag^+ для создания $P\text{-Ge}$ на открытой поверхности Ge ранее не использовалась.

С целью повышения поглотительной способности солнечной энергии полупроводниковыми элементами относительно недавно был предложен подход, заключающийся в использовании в их структуре металлических наночастиц [9,10]. Под действием света в таких наноструктурах возникает локализованный плазмонный резонанс, который проявляется в интенсивном поглощении света наночастицами Ag и Au в области видимого спектрального диапазона [11,12], что и обеспечивает суммарный вклад в повышенное поглощение тонкого полупроводникового слоя, содержащего наночастицы. Более того, возникающее вблизи наночастиц вследствие плазмонного резонанса локальное электромагнитное поле способно генерировать появление электронно-дырочных пар в полупроводниках [10]. На практике первая реализация композиционного материала на основе $P\text{-Ge}$, в пористой структуре которого электрохимическим осаждением были синтезированы наночастицы Au , представлена в [13].

В настоящей работе предлагается новый подход получения открытых поверхностных слоев $P\text{-Ge}$ одновременно с синтезом в них наночастиц Ag , заключающийся в низкоэнергетической высокодозовой имплантации пластин $c\text{-Ge}$ ионами Ag^+ .

Для получения слоя структурированного композиционного материала $P\text{-Ge}$ была использована подложка $c\text{-Ge}$ толщиной 0.5 mm. Имплантация проводилась ионами Ag^+ с энергией 30 keV при дозе облучения $1.5 \cdot 10^{17} \text{ ion/cm}^2$ и плотности тока в ионном пучке $5 \mu\text{A/cm}^2$ на ионном ускорителе ИЛУ-3 при температуре подложки 25°C . Наблюдение

морфологии структурированной поверхности и рентгеноспектральный микроанализ имплантированного Ge осуществлялись на высокоразрешающем сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Merlin Zeiss, оснащенный детектором дифракции отраженных электронов (ДОЭ) HKL NordLys (Oxford Instruments). Для анализа химических элементов на СЭМ был проведен энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) при помощи спектрометра Aztec X-Max (Oxford Instruments).

В дополнительном эксперименте с целью выявления эффекта распыления или вспучивания поверхности на подложку *c*-Ge во время имплантации накладывалась сетчатая никелевая маска с квадратными ячейками размером $20 \times 20 \mu\text{m}$ для формирования ступеньки между облучаемой и необлучаемой частями поверхности Ge. Измерение профиля на поверхности Ge проводилось на атомно-силовом микроскопе (АСМ) FastScan (Bruker).

В силу особенностей ионной имплантации в процессе облучения распределение имплантированных ионов в облучаемом материале неоднородно по глубине образца [12]. Поэтому в настоящей работе было проведено моделирование профилей распределения имплантированного Ag в Ge для энергии ускорения 30 keV с помощью компьютерного алгоритма SRIM-2013 [14]. Установлено, что в начальный период облучения в приповерхностной области Ge происходит накопление атомов серебра с максимумом статистического распределения концентрации по гауссовой кривой на глубине $R_p \sim 15 \text{ nm}$, а разброс пробега ионов от R_p составляет $\Delta R_p \sim 7 \text{ nm}$. При этом толщина имплантированного слоя оценивается как $R_p + 2\Delta R_p = 29 \text{ nm}$. Однако, как показано далее, продолжительное облучение одновременно с образованием *P*-Ge и сегрегацией серебра у поверхности приводит к эффективному распылению Ge.

На рис. 1, *a–c* в различных масштабах приведены СЭМ-изображения поверхности Ge, имплантированного ионами Ag^+ . В отличие от морфологии изначальной полированной подложки *c*-Ge (правая часть на рис. 1, *b*) в случае облученной поверхности морфология обуславливается высокоразвитой открытой пористой губчатой структурой *P*-Ge (рис. 1, *a*), отличающейся от структуры *P*-Ge колончатого типа, формируемой при имплантации более легким ионом Ge^+ [13,15]. При этом, как видно из рис. 1, *a*, сформированный при имплантации слой *P*-Ge выглядит однородным на достаточно большой площади образца в де-

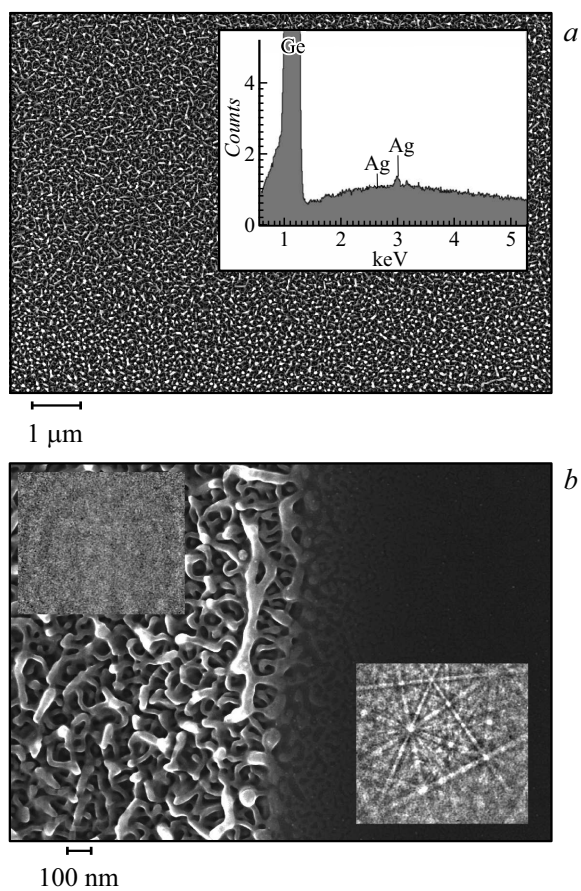


Рис. 1. Приведенные в различных масштабах СЭМ-изображения поверхности *P*-Ge с наночастицами серебра, полученного при низкоэнергетической высокодозовой имплантации *c*-Ge ионами Ag^+ . На вставке (часть *a*) показан РСМА-спектр. Справа на части *b* представлен необлученный участок образца *c*-Ge, слева — имплантированная область *P*-Ge с соответствующими участками картин ДОЭ.

сятки микрометров, что является актуальным для ряда технологических приложений (масштабируемость). При увеличении масштаба фрагмента

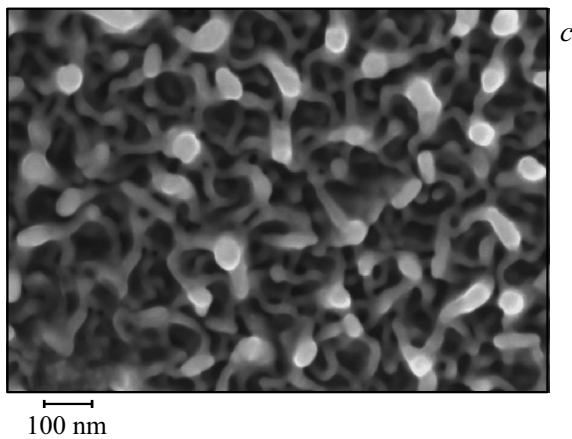


Рис. 1 (продолжение).

поверхности (рис. 1, *b* и *c*) можно более отчетливо разглядеть структуру пор, состоящую из переплетающихся нанонитей Ge (показаны темно-серым цветом) со средними размерами диаметра порядка 10–20 nm. При этом на концах нанонитей Ge наблюдаются близкие к сферическим ионно-синтезированные нанобразования (светлые пятна) размером порядка 20–30 nm. Поскольку более тяжелые химические элементы, регистрируемые детектором обратных рассеянных электронов, проявляются на СЭМ-микрофотографиях в более светлом тоне, для композиционного материала, состоящего только из атомов Ge, имплантированного Ag, можно предполагать, что регистрируемые на темном фоне (сигнал от Ge) светлые области определяются образовавшимся металлическим Ag в виде наночастиц (рис. 1, *c*). При этом следует отметить, что растворимость Ag в Ge исключительно мала ($\sim 10^{16}$ atom/cm³), и для используемой дозы $1.5 \cdot 10^{17}$ ion/cm² по аналогии с различными имплантированными полупроводниками и диэлектриками [12] зарождение металлического Ag в Ge достаточно очевидно. Каких-либо химических соединений атомы Ag с Ge не образуют. Подобная ситуация наблюдалась ранее на СЭМ-изображениях для пористых слоев Si и GeSi с наночастицами Ag, сформированных при имплантации ионами Ag⁺ [16,17].

При энергодисперсионном рентгеноспектральном микроанализе поверхности *P*-Ge с двумя различными фазами (светлые и темные области на рис. 1, *c*) получен спектр с пиками серебра в интервале энергий 2.5–3.5 keV (вставка на рис. 1, *a*), которые не наблюдались в спектре необлученного Ge, что согласуется со сделанным предположением об образовании двухфазной системы, состоящей из Ge-матрицы и наночастиц Ag.

На вставке в правой части рис. 1, *b* показана экспериментально наблюдаемая картина ДОЭ необлученного *c*-Ge в виде кикучи-линий, из которой следует, что используемые в работе подложки *c*-Ge характеризуются монокристаллической кубической структурой с параметрами $a = b = c = 5.66 \text{ \AA}$ и $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. В имплантированной области образца *P*-Ge наблюдается ДОЭ-картина в виде широких диффузных колец, а не кикучи-линий (вставка слева на рис. 1, *b*), отражающая формирование аморфного слоя *P*-Ge.

Для оценки формирующейся ступеньки на границе между облученной и необлученной областями при вспучивании поверхности или ее распылении во время ионной имплантации, в частности при создании пор в полупроводниках (например, в Ge при облучении ионами Ge^+), традиционно используется имплантация через маску [15]. СЭМ-изображение поверхности Ge, содержащего фрагменты микроструктур *P*-Ge, сформированных в настоящей работе при имплантации ионами Ag^+ через маску, приведено на рис. 2, *a*. Как видно из этого рисунка, в результате имплантации на поверхности Ge были сформированы прямоугольные светлые участки *P*-Ge, ограниченные темными дорожками необлученного *c*-Ge.

Фрагмент образца, охватывающий область в несколько квадратных ячеек маски, представленный в 3D-проекции АСМ-изображения имплантированного Ge, приведен на рис. 2, *b*. Из данного рисунка видно, что во время имплантации *c*-Ge ионами Ag^+ одновременно с формированием пористой структуры происходит эффективное распыление поверхности подложки *c*-Ge. При этом на облученной части *P*-Ge образуются выемка и ступенька на границе между *c*-Ge и *P*-Ge. С учетом соотношений масс атомов Ge и Ag, а также низкой энергии имплантации вероятно предположение о доминировании ядерных столкновений ионов Ag^+ с атомами подложки и, как следствие, распылении последних по механизму прямого выбивания из мишени [18]. Данный результат представляется важным с точки зрения определения путей

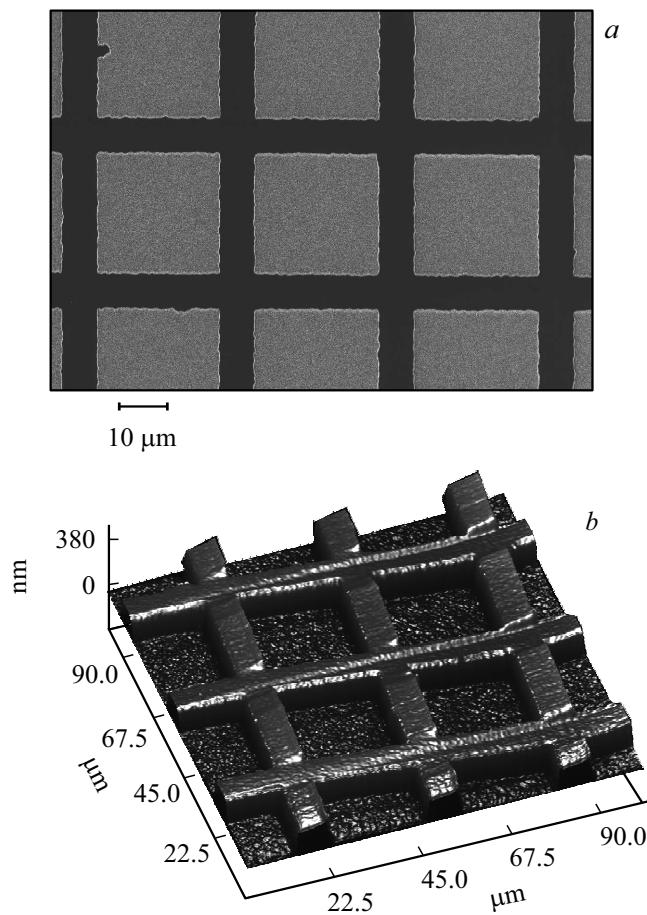


Рис. 2. *a* — СЭМ-изображение периодических микроструктур на поверхности *c*-Ge с областями *P*-Ge, полученной при имплантации ионами Ag^+ через маску; *b* — 3D-фрагмент АСМ-изображения поверхности в области маски, демонстрирующий распыление Ge при имплантации.

образования *P*-Ge, и он оказывается несколько неожиданным, поскольку известно, что при формировании пор в Ge, имплантированном ионами Ge^+ , наблюдалось противоположное явление — распухание поверх-

ности [15]. Поэтому предлагаемый, например, в работе [15] механизм образования пор в имплантируемом Ge, основанный на генерации и объединении вакансий в облучаемом полупроводнике, не может быть просто перенесен на случай имплантации *c*-Ge ионами Ag⁺.

Таким образом, в настоящей работе продемонстрирована методика получения слоев *P*-Ge с наночастицами Ag на поверхности *c*-Ge при использовании низкоэнергетической высокодозовой имплантации. Ионная имплантация в настоящее время является одной из основных методик, используемых в промышленной полупроводниковой микроэлектронике для формирования различных типов nano- и микроустройств на основе Ge и GeSi. Поэтому рассматриваемый метод получения *P*-Ge путем облучения ионами Ag⁺ в отличие от химических подходов обладает тем преимуществом, что может быть достаточно легко интегрирован в современный индустриальный процесс совершенствования технологии изготовления микросхем.

Как следует из представленных в работе результатов, в проведенных экспериментах впервые структуры *P*-Ge с наночастицами металла получены не химическим методом. Очевидно, что последующие шаги по совершенствованию таких типов композиционных материалов должны заключаться в оптимизации процессов их изготовления, в частности в осуществлении поиска корреляционных особенностей между структурными параметрами и характеристиками оптических, плазмонных, фотолюминесцентных и сенсорных свойств новых пористых структур.

Работа поддержана грантами РФФИ № 16-29-06137 и УМНИК (В.В. Воробьев).

Список литературы

- [1] *Donovan T.M., Heinemann K.* // Phys. Rev. Lett. 1971. V. 27. P. 1794–1796.
- [2] *Rojas E.G., Hensen J., Carstensen J., Föll H., Brendel R.* // ESC Transact. 2011. V. 33. P. 95–102.
- [3] *Fkamand G., Poortmans J., Dessein K.* // Phys. Status Solidi C. 2005. V. 9. P. 3243–3247.
- [4] *Shieh J., Chen H.L., Ko T.S., Cheng H.C., Chu T.C.* // Adv. Mater. 2004. V. 16. P. 1121–1124.
- [5] *Jing C., Zhang C., Zang X., Zhou W., Bai W., Lin T., Chu J.* // Sci. Technol. Adv. Mater. 2009. V. 10. P. 65001 (1–6).

- [6] *Kartopu G., Bayliss S.C., Hummel R.E., Ekinci Y.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. P. 3466–3472.
- [7] *Wilson I.H.* // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. P. 1698–1705.
- [8] *Böttger R., Heinig K.-H., Bischoff L., Liedke B., Facsko S.* // Appl. Phys. A. 2013. V. 113. P. 53–59.
- [9] *Polman A.* // Science. 2008. V. 322. P. 868–869.
- [10] *Atwater H., Polman A.* // Nature Mater. 2010. V. 9. P. 205–213.
- [11] *Kreibig U., Volmer M.* Optical properties of metal clusters. Berlin: Springer, 1995. 535 p.
- [12] *Степанов А.Л.* Фотонные среды с наночастицами, синтезированные ионной имплантацией. Саарбрюккен: Lambert Acad. Publ., 2014. 354 с.
- [13] *Cavalcoli A., Fraboni B., Impellizzeri G., Romano L., Scavetta E., Grimaldi M.G.* // Microporous Mesoporous Mater. 2014. V. 196. P. 175–178.
- [14] *Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U.* The stopping and range of ions in solids. N.Y.: Pergamon Press, 1985. 321 p.
- [15] *Romano L., Impellizzeri G., Tomasello M.V., Giannazzo F., Spinella C., Grimaldi M.G.* // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 84314 (1–5).
- [16] *Stepanov A.L., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Vorobev V.V., Kavetskiy T.S., Osin Y.N.* // Rev. Adv. Mater. Sci. 2015. V. 40. P. 155–164.
- [17] *Баталов Р.И., Воробьев В.В., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Баязитов Р.М., Лядов Н.М., Осин Ю.Н., Степанов А.Л.* // ЖТФ. 2016. Т. 86. В. 12. С. 104–110.
- [18] *Никитенков Н.* Процессы при взаимодействии ионов с поверхностью. Саарбрюккен: Lambert Acad. Publ., 2011. 328 с.