## 06

# Изменение состояния поверхности монокристаллического германия в результате имплантации ионами серебра и отжига световыми импульсами

© Т.П. Гаврилова, Б.Ф. Фаррахов, Я.В. Фаттахов, С.М. Хантимеров, В.И. Нуждин, А.М. Рогов, В.Ф. Валеев, Д.А. Коновалов, А.Л. Степанов

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420111 Казань, Россия e-mail: tatyana.gavrilova@gmail.com

Поступило в Редакцию 15 июня 2022 г. В окончательной редакции 12 июля 2022 г. Принято к публикации 12 августа 2022 г.

Пластины монокристаллического *c*-Ge, имплантированные ионами Ag<sup>+</sup> энергией E = 30 keV, плотностью тока в ионном пучке  $J = 5 \,\mu$ A/cm<sup>2</sup> и дозой  $D = 2.5 \cdot 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup>, были подвергнуты быстрому термическому отжигу одиночными световыми импульсами различной длительности от 1 до 9.5 s. Методами сканирующей электронной микроскопии и оптического отражения установлено, что в результате ионной имплантации на поверхности подложек *c*-Ge образуется аморфный пористый слой Ag:PGe губчатой структуры, состоящий из нанонитей Ge. Установлено, что отжиг с возрастанием длительности импульсов до 5 s последовательно приводит к увеличению диаметров нанонитей Ge or 26 до 35 nm. При более длительных импульсах наблюдались разрушение пористой структуры Ag:PGe и испарение Ag из имплантированных слоев. На поверхности образца, отожженного при максимальной температуре, наблюдалось образование террас и каплевидных сферических образований германия. Обнаружено влияние длительности быстрого термического отжига на BAX отожженных образцов.

Ключевые слова: нанопористый германий, ионная имплантация, быстрый термический отжиг.

DOI: 10.21883/JTF.2022.12.53750.159-22

# Введение

В настоящее время для быстрой и эффективной модификации структуры и свойств различных ионноимплантированных полупроводниковых материалов широко используются технологии отжига световыми импульсами с различной длительностью (т). К таким технологиям, отличающимся  $\tau$ , относятся: (1) отжиг когерентными лазерными импульсами с  $\tau = 1 - 1000 \, \text{ns};$ (2) отжиг при помощи газоразрядных ламп-вспышек с  $\tau = 100 \,\mu m - 100 \,ms$  и (3) быстрый термический отжиг (БТО), осуществляемый галогеновыми лампами при существенно больших значениях  $\tau = 1 - 100 \, \text{s} \, [1]$ . Основное различие между данными технологиями при воздействии на полупроводниковый материал заключается в глубине нагрева и степени модификации поверхностного слоя. Следует отметить, что в случае БТО достигается наибольшая глубина.

Одним из интересных объектов, подвергаемых отжигу при помощи газоразрядных ламп-вспышек, являются тонкие слои нанопористого германия (PGe), сформированные методом ионной имплантации. В работе [2] имплантацией тяжелых ионов <sup>119</sup>Sn<sup>+</sup> в подложки монокристаллического *c*-Ge при энергии E = 150 keV, плотности тока в ионном пучке  $J = 0.35 \,\mu$ A/cm<sup>2</sup> и дозах  $D = 1.4 \cdot 10^{15} - 4.2 \cdot 10^{15}$  ion/cm<sup>2</sup> были сформированы слои Sn : PGe толщиной 300 nm, состоящие из открытых пор колончатой структуры, подобной пчелиным сотам. Данные слои Sn:PGe были использованы для изучения возможностей отжига при помощи газоразрядных ламп-вспышек с  $\tau = 3$  ms. Согласно исследованиям рамановской спектроскопии, отожженные слои Sn:PGe характеризовались кристаллической структурой, содержащей сплав GeSn. При этом было высказано предположение, что наблюдаемая рекристаллизация имплантированного слоя происходит вследствие твердофазной эпитаксии. В целом сотовая структура Sn:PGe после отжига сохранялась, хотя и наблюдалось ее частичное разрушение или плавление в локальных местах на поверхности образца. Таким образом, в работе [2] продемонстрирована принципиальная возможность изменять морфологию сформированного ионной имплантацией слоя Sn: PGe короткими световыми импульсами.

Относительно недавно [3] была показана возможность создания анода литий-ионного аккумулятора на основе Ag:PGe, сформированного имплантацией ионами Ag<sup>+</sup>. Очевидно, что эффективность функционирования анода при зарядке/разрядке аккумулятора напрямую определяется структурой PGe и наличием большой поверхности стенок пор. Поэтому представляет интерес экспериментально оценить возможность модификации морфологии имплантированного слоя Ag:PGe отжигом некогерентными импульсами света по аналогии с процедурой, приведенной в работе [2]. Однако в отличие от отжига короткими световыми импульсами [2], в данном исследовании впервые получены результаты по БТО, т.е. отжигу с более продолжительной длительностью  $\tau$ , на структурах Ag:PGe, которые ранее, как показывают литературные данные, в качестве объекта для светового отжига не рассматривались.

#### 1. Методика эксперимента

В качестве подложек для ионной имплантации использовались полированные пластины с-Ge с проводимостью *п*-типа толщиной 700 µm с кристаллографической ориентацией (111). Имплантация проводилась ионами Ag<sup>+</sup> с  $E = 30 \text{ keV}, D = 2.5 \cdot 10^{16} \text{ ion/cm}^2$  при  $J = 5 \,\mu\text{A/cm}^2$ на ионном ускорителе ИЛУ-3 при нормальном угле падения пучка ионов на поверхность *с*-Ge, подробности которой описаны в работе [4]. Быстрый термический отжиг имплантированных образцов Ag: PGe проводился на модернизированной установке "Импульс-6", в которой в качестве нагревательных элементов используются галогеновые лампы, расположенные в герметичной реакционной камере. Световое воздействие проводилось одиночным импульсом с различным значением  $\tau = 1 - 9.5$  s. Контроль температуры осуществлялся с помощью хромель-алюмелевой термопары, которая находилась в плотном контакте с задней поверхностью подложки, а форма светового импульса отслеживалась фотодиодом ФД-24К. Установка была сопряжена с управляющим компьютером, на котором сохранялись и выводились на экран монитора экспериментальные данные по температуре и форме светового импульса. Для уменьшения инерционности и уменьшения влияния термопары на температуру полупроводника термопара была изготовлена из тонких проводов диаметром 100 µm.

На рис. 1 приведены диаграммы изменения температуры имплантированных образцов Ag: PGe от времени при БТО. Максимальные значения температуры на поверхности образцов ( $T = 250-900^{\circ}$ C), соответствующие импульсам с различной  $\tau$ , также приведены на рис. 1. На диаграммах прослеживается неоднородная динамика нагрева образцов. Для наиболее короткого импульса света с  $\tau = 1$  s наблюдается резкое возрастание температуры до  $T = 250^{\circ}$ C и быстрый ее спад после прекращения светового импульса. Для импульсов света с большей  $\tau$  происходит продолжительное монотонное возрастание и постепенное снижение температуры образца. Для удобства описания экспериментальных результатов обозначим образцы по величине максимальной температуры, достигаемой при БТО: 250, 400, 520, 770 и 950°C.

Исследование морфологии поверхности образцов и энергодисперсионный (ЭДС) анализ проводились на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Merlin (Carl Zeiss). Спектры оптического отражения были измерены на спектрометре AvaSpec 2048 (Avantes) при нормальном угле падении зондирующего и отраженного светового луча к поверхности образцов через спаренный



**Рис. 1.** Диаграммы изменения температуры имплантированных образцов Ag: PGe от времени при БТО для импульсов света с различной  $\tau$ . В скобках указаны максимальные значения температуры поверхности образца для каждой  $\tau$ . В качестве примера показана форма светового импульса (импульс света) с  $\tau = 9.5$  s, измеряемая фотодиодом.

волновод в спектральном диапазоне от 220 и до 1100 nm. Измерения вольт-амперных характеристик (BAX) имплантированных и отожженных слоев Ag:PGe были проведены на оригинальной установке при комнатной температуре в интервале значений тока от -5 до 5 mA и напряжений от -16 до 3.5 V при использовании зондов из вольфрама. В качестве одного из контактов использовался зонд со стороны отожженной поверхности. Второй контакт со стороны подложки — образец был расположен на проводящей полированной алюминиевой пластине, выполняющей роль второго контакта.

# 2. Результаты и обсуждения

СЭМ изображение поверхности образца Ag:PGe, сформированной имплантацией ионами Ag<sup>+</sup>, а также гистограмма распределения диаметров нанонитей Ge по размерам приведены на рис. 2. СЭМ изображение выглядит схожим с губкоподобными структурами, наблюдаемыми ранее в работе [4]. Как видно из рис. 2, при выбранных условиях ионной имплантации максимум гистограммы распределения величины диаметров соответствует 26 nm.

На рис. З приведены СЭМ изображения Ag: PGe слоев после отжига световыми импульсами с  $\tau = 1$ , 3 и 5 s, которые вызывали нагрев образцов до T = 250, 400 и  $520^{\circ}$ С соответственно. На всех образцах сохраняется губчатая структура. При этом просматривается динамика монотонного увеличения диаметра (29, 31 и 35 nm) нанонитей Ge в отожженных образцах одновременно с возрастанием температуры максимального нагрева поверхности.



**Рис. 2.** СЭМ изображение поверхности *c*-Ge, имплантированного ионами  $Ag^+$  при E = 30 keV,  $J = 5 \,\mu\text{A/cm}^2$  и  $D = 2.5 \cdot 10^{16} \text{ ion/cm}^2$ . На вставке приведена гистограмма распределения нанонитей Ge по диаметру.

Ранее было высказано предположение, что увеличение значения диаметра при нагреве образца Ag: PGe [4] может быть обусловлено механизмом оствальдовского созревания [5]. Этому способствует понижение температуры плавления Ge относительно величины объемного материала  $T_{\text{Ge}} = 938.25^{\circ}\text{C}$  при уменьшении размерности его структуры. Например, в работе [6] экспериментально показано, что температура плавления наночастиц Ge размером 20 nm составляет порядка 600°С. Поэтому при нагреве слоя Ag: PGe до данной температуры под воздействием светового импульса происходит плавление отдельных наиболее тонких нанонитей с естественным перемещением жидкого материала силами поверхностного натяжения. Освободившиеся при этом атомы Ge могут диффундировать и встраиваться в структуру неразрушенных нанонитей PGe, увеличивая их диаметр. При этом нельзя исключать возможности разрушения тонких нитей за счет термического усиления поверхностной диффузии, ведущей в сторону уменьшения поверхностной энергии системы.

Наблюдаемая на рис. 3 динамика увеличения диаметра нанонитей Ge с повышением температуры образца при БТО качественно подтверждает механизм оствальдовского созревания, поскольку при возрастании температуры следует ожидать плавления большего числа нанонитей, в том числе с более крупными диаметрами. Однако, как следует из рис. 4, при использовании светового импульса с  $\tau$  более 5s и соответственно возрастания температуры образца выше  $T = 520^{\circ}$ C (рис. 3) происходит полное плавление губчатой пористой структуры. СЭМ изображение на рис. 4, а демонстрирует, что после БТО при  $\tau = 7.5$ s и достижения температуры  $T = 770^{\circ}$ C слой Ag:PGe отсутствует. Поверхность образца представляет из себя чередующиеся микронные по размеру области, схожие с гладкой поверхностью *с*-Gе, окруженные рваными оплавленными террасами. Отжиг световым импульсом с  $\tau = 9.5$  s нагревает образец до температуры  $T = 900^{\circ}$ C, сопоставимой с температурой плавления  $T_{\text{Ge}}$  объемного материала, что также приводит к появлению оплавленных террас на поверхности образца (рис. 4, *b*). Однако на СЭМ изображении того



**Рис. 3.** СЭМ изображения поверхностей Ag:PGe образцов, подвергнутых БТО световыми импульсами с различными значениями  $\tau$ , s: a - 1 ( $T = 250^{\circ}$ C); b - 3 ( $T = 400^{\circ}$ C) и c - 5 ( $T = 520^{\circ}$ C). На вставках приведены гистограммы распределения нанонитей Ge по диаметру.



**Рис. 4.** СЭМ изображения поверхностей Ag:PGe образцов, повергнутых БТО световыми импульсами с различными значениями  $\tau$ , s: a - 7.5 ( $T = 770^{\circ}$ C); b, c - 9.5 ( $T = 900^{\circ}$ C). Микрофотография (c) соответствует СЭМ изображению с большим масштабом (1  $\mu$ m).

же образца с меньшим увеличением (рис. 4, c) дополнительно видно, что в результате нагрева и плавления пористого слоя на террасах образуются сферические образования размерами до 5  $\mu$ m, хаотично распределенные по поверхности.

ЭДС измерения неотожженного образца Ag: PGe указывают на наличие в спектрах линий вблизи 2.5 keV, соответствующих Ag. После проведения БТО с  $\tau = 1, 3$  и 5 s Ag-пики также присутствуют в ЭДС спектрах. В то же время при использовании световых импульсов с более высокими значениями  $\tau$ , присутствие Ag в отожженных образцах не регистрируется. Данное обстоятельство указывает на то, что при высоких температурах БТО помимо процесса плавления происходит интенсивное испарение легирующих атомов с поверхности нагретых образцов, что приводит к потере имплантированного Ag.

На рис. 5 приведены спектры оптического отражения подложки *с*-Ge, образца Ag: PGe, сформированного ионной имплантацией, а также его поверхности после БТО световыми импульсами с различными т. Спектр неимплантированного *с*-Ge состоит из нескольких полос с максимумами около 276, 564 и 820 nm, соответствующих внутризонным и межзонным электронным переходам [7]. Интенсивность полосы 276 nm характеризует степень кристалличности полупроводникового материала [8]. Имплантация подложки *с*-Ge ионами Ag<sup>+</sup> приводит к резкому снижению интенсивности полос отражения с максимумами 276 и 564 nm (рис. 5), что указывает на аморфизацию поверхности образца и образование пористого слоя Ag:PGe, как это было ранее подробно изучено в работе [9]. Эффект понижения отражения при аморфизации поверхности Ge, имплантированного ионами Ni<sup>+</sup> и O<sup>+</sup>, был обнаружен в работах [10,11] соответственно. Потемнение образца, получившее в литературе название "черный Ge", возникает вследствие повышения рэлеевского рассеяния нанопористой структурой Ag:PGe, что также приводит к снижению оптического отражения [12].

Быстрый термический отжиг ( $\tau = 1 \text{ s}$ ,  $T = 250^{\circ}\text{C}$ ) образца Ag: PGe приводит к снижению интенсивности оптического отражения в ближней ультрафиолетовой области относительно неотожженного материала, то-



**Рис. 5.** Спектры оптического отражения подложки *с*-Ge и образцов Ag: PGe до и после БТО.

гда как в другой части оптического диапазона формы спектральных линий практически совпадают. Можно полагать, что наблюдаемое уменьшение отражения происходит вследствие повышенного рэлеевского рассеяния света [12], поскольку, как было показано на рис. 2 и 3, а, диаметр нанонитей Ge увеличился с 26 до 29 nm. Однако при БТО ( $\tau = 3$  s,  $T = 400^{\circ}$ C;  $\tau = 5$  s,  $T = 520^{\circ}$ C) образцов Ag:PGe в отличие от спектра отражения для  $T = 250^{\circ}$ С, наблюдается возрастание интенсивности полосы с максимумом 276 nm примерно на 10%. Несмотря на увеличение диаметра нанонитей Ge до  $35 \,\mathrm{nm}$  (рис. 3, c) и сопутствующее этому повышение рэлеевского рассеяния, проявляется эффект частичной кристаллизации аморфного имплантированного слоя Ag: PGe, приводящий к возрастанию отражения на коротковолновом участке спектра. В работах [13,14] с использованием метода рамановской спектроскопии также было показано, что аморфные слои, состоящие из нанонитей Ge, сформированные электрохимическим способом, после нагрева их Не-Ne-лазером демонстрируют частичное восстановление кристаллической решетки Ge.

При БТО ( $\tau = 7.5$  s,  $T = 770^{\circ}$ C;  $\tau = 9.5$  s,  $T = 900^{\circ}$ C) образца Ag: PGe спектры отражения соответствуют спектрам поверхностей без нанонитей Ge (рис. 4), но содержащих микронные террасные образования. Такие крупные образования приводят к смещению широкой спектральной полосы рэлеевского рассеяния света из ультрафиолетового в длинноволновую область оптического диапазона, что существенно понижает интегральное отражение практически по всему видимому диапазону [15]. Данные низкоинтенсивные спектры отражения близки к спектрам антиотражающих структур, создаваемых на поверхности Ge электрохимическими методами [12]. Наличие полосы с максимумом 276 nm также указывает на то, что при данных температурах отжига протекает процесс частичной рекристаллизации имплантированного слоя.

ВАХ исходной подложки с-Ge образца с имплантированным слоем Ag:PGe, а также того же образца, подвергнутого БТО, приведены на рис. 6. Кривая ВАХ для подложки с-Ge n-типа демонстрирует типичную структуру барьера Шоттки [16], обусловленную электрическим контактом металлического электрода (зонда) и поверхностью полупроводника. Кривая ВАХ, имплантированного материала, несколько отличается от кривой исходной подложки с-Ge. Как видно из положительной ветви, напряжение растет медленнее в присутствии слоя Ag: PGe на подложке с-Ge по сравнению с с-Ge, в то время как отрицательная ветвь падает более резко в имплантированном образце. Подобное поведение ВАХ классического с-Ge фотодиода и РGe слоя, сформированного электрохимическим анодированием, наблюдалось в работе [17]. Очевидно, что поведение ВАХ для Ag: PGe также обусловлено барьером Шоттки. По-видимому, различие кривых ВАХ для *с*-Ge и Ag: PGe связано с образованием слоя Ag: PGe на поверхности



**Рис. 6.** ВАХ для образцов: *с*-Ge и образцов Ag: PGe до и после БТО.

c-Ge и появлением пористой структуры. При этом кривая для образца Ag: PGe определяется суперпозицией проводимостей в имплантированном слое Ag: PGe и в подложке *c*-Ge. Проведение БТО ( $\tau = 1 \text{ s } T = 250^{\circ}\text{C}$ ) приводит к тому, что положительная ветвь ВАХ становится более крутой, чем у кривой для имплантированного образца Ag: PGe. Можно сделать вывод, что в результате БТО концентрация электрических носителей в приповерхностном слое становится выше по сравнению с подложкой. Это может быть связано с уменьшением радиационных дефектов вследствие их отжига. Кривая отрицательной ветви ВАХ отожженного образца спадает несколько медленнее, чем в имплантированном материале до отжига. После БТО ( $\tau = 5 \text{ s}, T = 520^{\circ}\text{C}$ ) кривая ВАХ становится близкой к зависимости, наблюдаемой для Ag: PGe, что может быть связано с частичной кристаллизацией слоя PGe после операции отжига.

### Заключение

В работе обсуждается экспериментальное исследование подложек *с*-Ge, имплантированных ионами Ag<sup>+</sup> и подвергнутых БТО. Было показано, что в результате ионной имплантации на поверхности *с*-Ge формируется аморфный пористый слой Ag: PGe губчатой структуры с нанонитями. Отжиг с возрастанием  $\tau$  от 1 до 5 s приводит к увеличению диаметров нанонитей Ge, составляющих гупкоподобную структуру Ag: PGe, от 26 до 35 nm. Отжиг с  $\tau$  более 5 s приводит к разрушению пористой структуры Ag: PGe и испарению Ag из образцов. После БТО с  $\tau = 3-9.5$  s происходит частичная рекристаллизация аморфных имплантированных Ag: PGe.

#### Финансирование работы

Эксперименты по ионной имплантации и оптическому отражению были выполнены при поддержке гранта Российского научного фонда № 19-79-10216, https://rscf.ru/project/19-79-10216/. Исследования по импульсному световому отжигу и определению вольт-амперных характеристик были выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации в рамках Госзадания для Федерального исследовательского центра "Казанский научный центр Российской академии наук".

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- S. Prucnal, L. Rebohle, W. Skorupa. Mater. Sci. Semicond. Process., 62, 115 (2017). DOI: 10.1016/j.mssp.2016.10.040
- [2] S. Prucnal, J. Zuk, R. Hübner, J. Duan, M. Wang, K. Pyszniak, A. Drozdziel, M. Turek, S. Zhou. Materials, 13, 1408 (2020). DOI: 10.3390/ma13061408
- [3] Т.П. Гаврилова, С.М. Хантимеров, В.И. Нуждин, В.Ф. Валеев, А.М. Рогов, А.Л. Степанов. Письма в ЖТФ, 48, 33 (2022). DOI: 10.21883/PJTF.2022.08.52364.19096
- [4] А.Л. Степанов, В.И. Нуждин, А.М. Рогов, В.В. Воробьев. Формирование слоев пористого кремния и германия с металлическими наночастицами (Изд-во ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, 2019)
- [5] P.W. Voorhees. J. Stat. Phys., 38, 231 (1985). DOI: 10.1007/BF01017860
- [6] A.F. Lopeandía, J. Rodríguez-Viejo. Thermochim. Acta, 461, 82 (2007). DOI: 10.1016/j.tca.2007.04.010
- [7] H. Liu, S. Li, P. Sun, X. Yang, D. Liu, Y. Ji, F. Zhang,
  D. Chen, Y. Cui. Mater. Sci. Semicond. Process., 83, 58 (2018). DOI: 10.1016/j.mssp.2018.04.019
- [8] T.M. Donovan, W.E. Spicer, J.M. Bennett, E.J. Ashley. Phys. Rev. B, 2, 397 (1970). DOI: 10.1103/PhysRevB.2.397
- [9] A.L. Stepanov, A.M. Rogov. Opt. Commun., 474, 126052 (2020). DOI: 10.1016/j.optcom.2020.126052Get
- [10] K.L. Bhatia, P. Singh, M. Singh, N. Kishore, N.C. Mehra,
  D. Kanjilal. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 94, 379 (1994). DOI: 10.1016/0168-583X(94)95412-7
- Q.-C. Zhang, J.C. Kelly, M.J. Kenny. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 47, 257 (1990).
   DOI: 10.1016/0168-583X(90)90755-J
- S. Schicho, A. Jaouad, C. Sellmer, D. Morris, V. Aimez, R. Arès. Mater. Lett., 94, 86 (2013).
   DOI: 10.1016/j.matlet.2012.12.014
- [13] A.V. Pavlikov, A.M. Rogov, A.M. Sharafutdinova,
  A.L. Stepanov. Vacuum, 184, 109881 (2021).
  DOI: 10.1016/j.vacuum.2020.109881
- [14] S.A. Gavrilov, A.A. Dronov, I.M. Gavrilin, R.L. Volkov, N.I. Borgardt, A.Y. Trifonov, A.V. Pavlikov, P.A. Forsh, P.K. Kashkarov. J. Raman Spectrosc., 49, 810 (2018). DOI: 10.1002/jrs.5353
- [15] К. Борен, Д. Хафмен. Поглощение и рассеяние света малыми частицами (Мир, М., 1986)
- [16] A. Dimoulas, P. Tsipas, A. Sotiropoulos. Appl. Phys. Lett., 89, 252110 (2006). DOI: 10.1063/1.2410241
- [17] E. Akkari, O. Touayar. Int. J. Nanotechnology, 10, 553 (2013).
  DOI: 10.1504/IJNT.2013.053524