08

Образование нанопористого германия ионным облучением при пониженных температурах

© А.Л. Степанов, А.М. Рогов, В.Ф. Сотникова, В.Ф. Валеев, В.И. Нуждин, Д.А. Коновалов

Казанский физико-технический институт ФИЦ РАН,
Казань, Россия
e-mail: aanstep@gmail.com

Поступило в Редакцию 19 февраля 2026 г.
В окончательной редакции 3 сентября 2026 г.
Принято к публикации 10 сентября 2026 г.

Приведены результаты исследования модификации поверхности подложки монокристаллического c-Ge при ее облучении ионами Ag^+ с энергией $E = 30\,\text{keV}$, дозах $D = 2.0 \cdot 10^{16}$ и $6.0 \cdot 10^{16}\,\text{ion/cm}^2$, а также различных значениях плотности тока в ионном пучке $J = 0.5$, 1 и $5\,\mu\text{A/cm}^2$, при постоянно пониженной температуре облучаемой мишени $-50\,^\circ\text{C}$. Характеризация образцов выполнена методами сканирующей электронной микроскопии и оптического отражения. В отдельном эксперименте проведено облучение с D до $2.0 \cdot 10^{17}\,\text{ion/cm}^2$ и значениями $J = 5$, 8 и $15\,\mu\text{A/cm}^2$ при начальной комнатной температуре облучаемой матрицы. Установлены и обсуждены условия формирования нанопористой структуры Ag:NanoPGe на охлажденных подложках c-Ge.

Ключевые слова: нанопористый германий, ионное облучение, ионный разогрев матрицы.

DOI: 10.61011/JTF.2027.01.64187.32-26

Введение

Низкоэнергетическое ($< 100\,\text{keV}$) облучение подложек монокристаллического c-Ge ионами металлов с целью создания тонкопленочных слоев нанопористого Ge (NanoPGe) различной морфологии для ряда технических приложений определяет в современную эпоху одно из активно развивающихся направлений в радиационной физике [1–4]. Определенный интерес представляют исследования, связанные с облучением c-Ge ионами благородных металлов, в частности, Ag^+ или Au^+. Ранее было показано, что тонкие слои подобного композиционного состава Ag:NanoPGe и Au:NanoPGe, полученные химическими методами, предлагаются для использования в ионно-литиевых энергетических накопителях в качестве анодов [5,6], для изготовления антиотражающих поверхностных слоев оптического диапазона [7], при разработке сенсорных материалов, функционирующих на эффектах гигантского усиленного рамановского рассеяния [8] или в солнечных батареях и других фотодатчиках [9]. К одним из таких химических методов относится, например, травление в растворе NaOH сплавов Ag–Ge–Al (электрохимический жидкофазный деаллоинг) [5,6].

Настоящая работа направлена на продолжение исследований [10–12] по определению условий и параметров ионного облучения для получения слоев NanoPGe физическим методом в чистой вакуумной камере ионного ускорителя, который в отличие от химических способов не сопровождается остаточными загрязняющими продуктами реакций. В целом, результаты формирования NanoPGe определяются конкретными условиями и параметрами ионного облучения, такими, как энергия (E) и тип иона, доза (D), плотность тока в ионном пучке (J), температура облучаемой подложки (T_{substr}), ее структура и химический состав [1].

Слои Ag:NanoPGe, как ранее было представлено в работе [12], могут быть сформированы при низкоэнергетическом облучении подложек c-Ge ионами Ag^+ с $E = 30\,\text{keV}$ в интервале $D = 9.3 \cdot 10^{15} - 1.5 \cdot 10^{17}\,\text{ion/cm}^2$ и $J = 5\,\mu\text{A/cm}^2$ при комнатной T_{substr}. Также установлено, что при облучении нагретых подложек c-Ge слои Ag:NanoPGe формируются только при $T_{subst} \le 350\,^\circ\text{C}$. При $T_{substr} = 400\,^\circ\text{C}$ пористая структура не наблюдается, а поверхность образца остается ровной и гладкой, как у исходной подложки. Таким образом, установлен ряд граничных интервалов для параметров облучения (D и T_{subst}), при которых формируется слой Ag:NanoPGe. С целью определения дополнительных условий для порообразования в c-Ge, а именно оценки нижней границы T_{substr}, в настоящей работе проведены эксперименты по облучению охлажденных подложек c-Ge ионами Ag^+ при значениях E, D и J, сходными и используемые ранее в работе [12].

1. Методика и условия эксперимента

В работе применялись гладко-полированные подложки c-Ge марки ГДГ-45 толщиной 0.5 mm с кристаллографической ориентацией (111). Ионное облучение с Ag^+ было выполнено с $E = 30\,\text{keV}$, $D = 2.0 \cdot 10^{16}$ и $6.0 \cdot 10^{16}\,\text{ion/cm}^2$ для $J = 0.5$, 1 и $5\,\mu\text{A/cm}^2$ с использованием ионного ускорителя ИЛУ-3. Охлаждение подложек до $T_{subst} = -50\,^\circ\text{C}$ в течение полного времени облучения обеспечивалось оригинальной конструкцией

Параметры ионного облучения

№ образца	E, keV	D, ion/cm^2	J, μA/cm^2	T_{subst}, °C
1	30	$2.0 \cdot 10^{16}$	0.5	−50
2	30	$2.0 \cdot 10^{16}$	1	−50
3	30	$2.0 \cdot 10^{16}$	5	−50
4	30	$6.0 \cdot 10^{16}$	1	−50
5−41	30	$0-2.0 \cdot 10^{17}$	5	25−90
42−73	30	$0-2.1 \cdot 10^{17}$	8	25−140
74−90	30	$0-2.1 \cdot 10^{17}$	15	25−150

в вакуумной камере, использующей продувку жидким азотом [1]. В дополнительном отдельном эксперименте было проведено облучение с $E = 30$ keV, D от $2.0 \cdot 10^{12}$ до $2.0 \cdot 10^{17}$ ion/cm^2 и $J = 5$, 8 и 15 μA/cm^2 при начальной стартовой комнатной $T_{subst} = 25$ °C. Измерения T_{subst} последовательно с ростом D проводились при использовании термопары, закрепленной на держателе образца по оригинальной технологии [1]. Параметры облучения для различных образцов сведены в таблицу.

На сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Merlin (Carl Zeiss) наблюдалось изменение морфологии поверхности образцов до и после ионного облучения. В диапазоне 350−1000 nm на спектрометре AvaSpec-2048 (Avantes) были измерены спектры зеркального оптического отражения образцов при вертикальном падении на них зондирующего светового луча.

С использованием компьютерной программы DYNA [13] было смоделировано распределение примеси Ag в матрице Ge для случая облучения с $E = 30$ keV. Предсказано, что Ag накапливается в приповерхностной области матрицы Ge по статистической гауссовой кривой с максимумом залегания $R_p \sim 14.6$ nm и отклонением $\Delta R_p \sim 6.8$ nm. Таким образом, обогащенный примесью Ag-слой имеет толщину $(h = R_p + 2\Delta R_p)$ порядка 30 nm.

2. Результаты и обсуждение

Как следует из СЭМ-изображений (рис. 1), при облучении с $D = 2.0 \cdot 10^{16}$ ion/cm^2 и $J = 0.5$ и 1 μA/cm^2 (образец № 1) морфология поверхности образца остается ровной, как у исходной подложки c-Ge, т. е. без появления на ней структурных нарушений. Облучение при более высоком $J = 1$ и 5 μA/cm^2 для той же с $D = 2.0 \cdot 10^{16}$ ion/cm^2 (образцы № 2 и 3) с ростом J вызывает появление губчатого слоя Ag:NanoPGe, который состоит из перепутанных нанонитей (рис. 1, *b*, образец № 3). Можно предполагать, что появление Ag:NanoPGe в данном случае при более высоком значении J связано с нагревом облучаемой поверхности образца повышенным потоком ионов Ag^+.

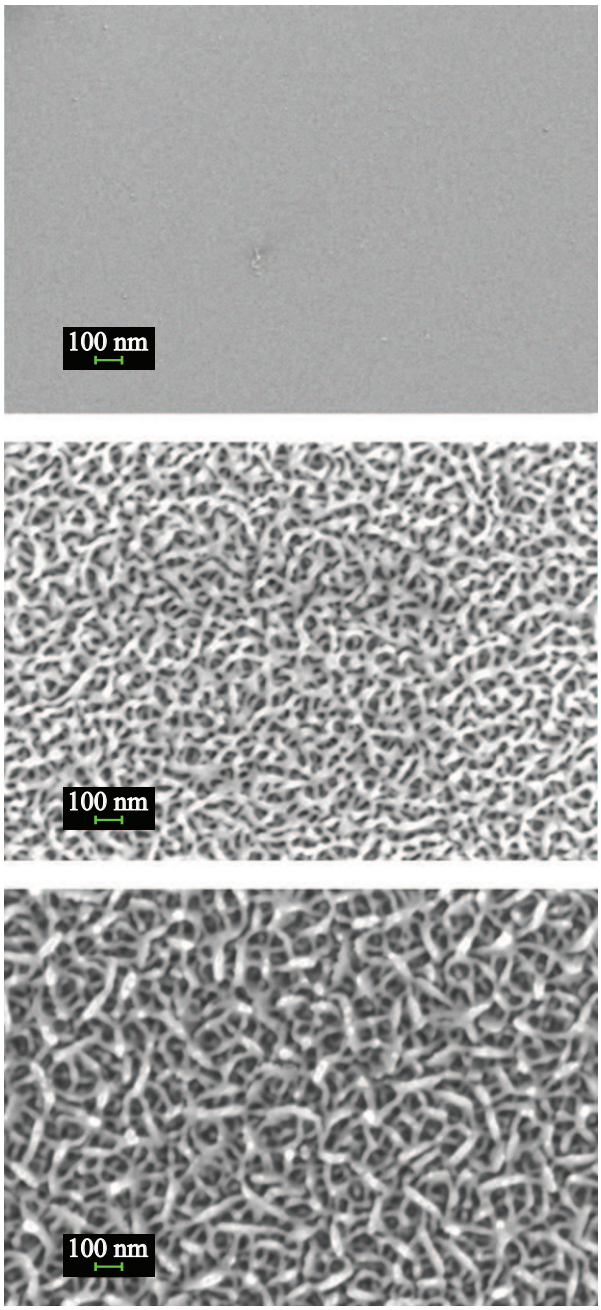


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности c-Ge, облученной ионами Ag^+ с $E = 30$ keV при различных параметрах: *a* — $D = 2.0 \cdot 10^{16}$ ion/cm^2, $J = 1\,\mu$A/cm^2; *b* — $D = 2.0 \cdot 10^{16}$ ion/cm^2, $J = 5\,\mu$A/cm^2; *c* — $D = 6.0 \cdot 10^{16}$ ion/cm^2, $J = 1\,\mu$A/cm^2.

Для оценки влияния эффекта нагрева поверхности образца при ее облучении ионами Ag^+ было экспериментально проведено определение зависимости $T_{subst}(D)$. Результаты данных измерений для разных $J = 5$, 8 и 15 μA/cm^2 представлены на рис. 2 (образцы № 5−41, 42−73, 74−90). Однозначно можно заключить, что для конкретного случая облучения c-Ge ионами Ag, ожидаемо, как в целом предсказано для условий ионной им-

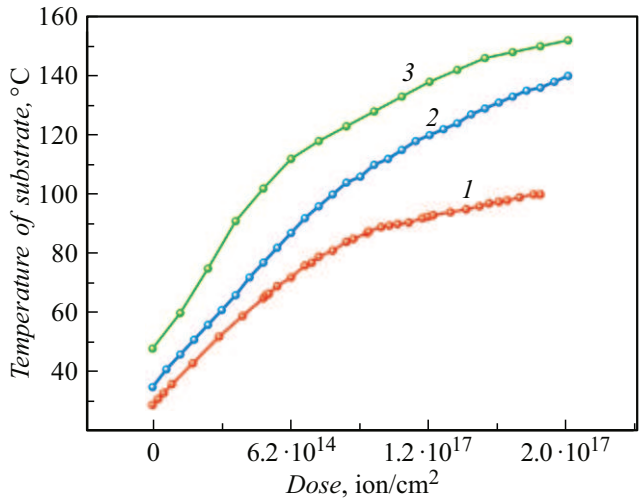


Рис. 2. Зависимость T_{subst} от D для образцов Ag:NanoPGe, сформированных при различных значениях J: *1* — 5, *2* — 8 и *3* — 15 μA/cm^2.

плантации многих различных материалов, также наблюдается монотонный нагрев образца Ag:NanoPGe. Однако установлено, что при максимальных D и J достигается уже существенная температура $T_{subst} \sim 150\,^{\circ}$C (образцы № 74–90). При этом происходит разогрев поверхности образца как с ростом D, так и с повышением J. Таким образом, проведенный эксперимент оказывается доводом для положения о том, что образование слоя Ag:NanoPGe, сформированного при облучении охлаждаемой подложки при повышенном значении $J = 5\,\mu$A/cm^2 (рис. 1, *b*, образец № 3), стимулировано повышающейся во время облучения температурой поверхностной образца, которое нивелирует его изначальное охлаждение.

На рис. 1, *c* приведено СЭМ-изображение поверхности образца, сформированного при относительно малом значении $J = 1\,\mu$A/cm^2, как и для случая, приведенного на рис. 1, *a*, но при более высоком значении $D = 6.0 \cdot 10^{16}$ ion/cm^2 (образец № 4). При данных условиях облучения вновь наблюдается образование слоя Ag:NanoPGe, несмотря на малый J. Очевидно, что в данном примере вновь сказывается разогрев поверхности образца, но вызванный не повышением значении J, а увеличением длительности облучения и накоплением общей привнесенной энергии.

Как подробно обсуждается в современных научных обзорах и монографиях [1,14,15], конкретные физико-химические механизмы, объясняющие образование слоев NanoPGe различной морфологии при ионном облучении, пока еще не выявлены, однако приведенные в настоящей работе результаты экспериментов позволяют сделать вывод о несомненном вкладе эффекта разогрева поверхности подложки на процесс образования NanoPGe.

На рис. 3 приведены спектры зеркального оптического отражения поверхности гладкой подложки *c*-Ge и образцов, сформированных облучением ионами Ag^+. Полосы отражения с максимумами 276, 564 и 820 nm (кривая *1*), соответствующие *c*-Ge, возникают вследствие внутризонных и межзонных электронных переходов [16]. Особо следует выделить наиболее выделяющуюся полосу при 276 nm, интенсивность которой ярче всего характеризует степень кристалличности матрицы Ge [17]. Отметим, что во всех спектрах отражения облученных образцов коротковолновые полосы при 276 и 564 nm практически „потушены“ (рис. 3, кривые *2–5*), что указывают на аморфизацию приповерхностной области Ge. При этом на данных аморфных слоях возможно сохранение в локальных местах наноразмерных участков с квазикристаллической структурой Ge, доля которой уменьшается после формирования Ag:NanoPGe, что проявляется в интегральном снижении интенсивности отражения, особенно в коротковолновой области.

Оптические свойства ионно-облученных слоев Ge также исследовались в работе [18], в которой обнаружено понижение интегральной интенсивности отражения в спектральной области от 200 до 2500 nm для подложек Ge, имплантированных ионами Ni^+ при высоких $E = 60$ и 75 MeV и низких $D = 1.0 \cdot 10^{13} - 1.0 \cdot 10^{15}$ ion/cm^2. Подобный эффект наблюдался на образцах Ge после облучения ионами O^+ с $E = 45$ keV и $D = 1.0 \cdot 10^{17} - 1.0 \cdot 10^{18}$ ion/cm^2 [19]. Для рассмотренных образцов соответствующие СЭМ-изображения показывают, что после ионного облучения поверхность Ge оставалась гладкой. Понижение интенсивности полос оптического отражения при 276 и 564 nm с ростом D в работах [18,19] также связано с аморфизацией поверхности, как и в случае Ag:NanoPGe.

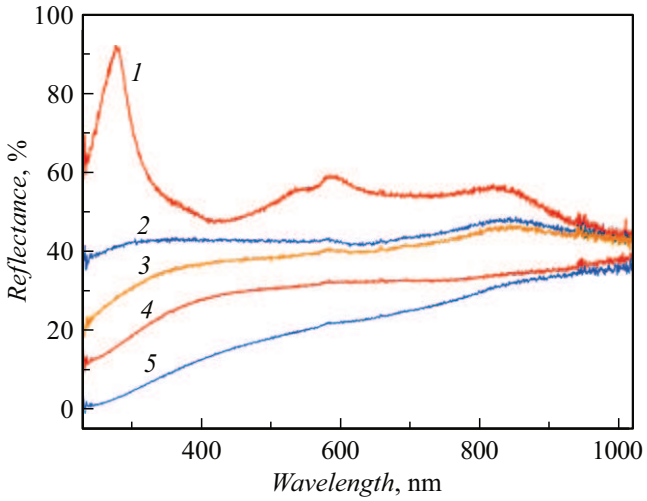


Рис. 3. Спектры оптического отражения поверхности *c*-Ge (*1*), а также подложек, облученных ионами $^{209}Ag^+$ с $E = 30$ keV при различных параметрах: *2* — D — $2.0 \cdot 10^{16}$ ion/cm^2, J — 0.5 μA/cm^2; *3* — D — $2.0 \cdot 10^{16}$ ion/cm^2, J — 1 μA/cm^2; *4* — D — $2.0 \cdot 10^{16}$ ion/cm^2, J — 5 μA/cm^2 и *5* — D — $6.0 \cdot 10^{16}$ ion/cm^2, J — 1 μA/cm^2.

Как было хорошо изучено ранее [20], аморфизация в облучаемых полупроводниках возникает при генерации и накоплении радиационных дефектов уже при $D \sim 10^{13}\,\text{ion/cm}^2$. Данный процесс сопровождается последовательным образованием в приповерхностном слое образца локальных аморфных областей внутри исходной кристаллической решетки c-Ge с последующей полной аморфизацией облученного слоя. Подобный характер изменения спектров отражения с повышением степени общей аморфизации Ge был продемонстрирован в работах [21–23]. Кроме того, как видно на данных на рисунках, размеры структурных элементов в виде нанонитей сопоставимы с длиной волны света, особенно в ультрафиолетовом диапазоне, поэтому для структур данной размерности (длина нанонитей) очевидно ожидать проявление оптического рэлеевского рассеяния при падении света на них, что способствует дополнительному уменьшению интегральной интенсивности отражения образцов.

На рис. 4 приведены оптические фотографии необлученной и облученных поверхностей образов, на которых показано, как изменяется их цвет от светлой исходной подложки c-Ge (рис. 4, a) к светло-серому для имплантированного слоя a-Ge (рис. 4, b, образец № 2) и к полностью „черному Ge“, соответствующему образованию Ag:NanoPGe (рис. 4, c, образец № 4).

Известно, что методика ионного облучения подложек c-Ge, находящихся в охлажденном состоянии при помощи жидкого азота при относительно низких E, проводилась ранее облучением, например, ионами Ga^+ с $E = 50\,\text{keV}$ [24], Ge^+ с $E = 300\,\text{keV}$ [25] и Sn^+ с $E = 225\,\text{keV}$ [26], но в этих работах не раскрыты технические детали способов обеспечения заявляемой пониженной $T_{subst} = 77\,\text{K}$ в вакуумных ускорителях, что затрудняет оценки реальных значений T_{subst} в данных экспериментах. При этом поверхности образцов Ga:Ge и Ge:Ge ($D = 5.0 \cdot 10^{15} - 1.0 \cdot 10^{16}\,\text{ion/cm}^2$), полученные в указанных работах, оставались гладкими с аморфной структурой, как и в нашем случае (рис. 1, a), тогда как при таком же облучении, но при $T_{subst} = 25\,^\circ\text{C}$, формировался слой Ga:NanoPGe. Схожий результат сообщается и в работе [26] для облучения гладкой поверхности при $D = 2.0 \cdot 10^{16}\,\text{ion/cm}^2$. Важно отметить, что в работах [24–26] не приводятся значения J, используемые в экспериментах, что не позволяет провести корректные сравнения. Основной целью использования ионного облучения при низкой температуре было предотвращение порообразования на поверхности образцов, но с получением при этом высоколегированных слоев. Предполагается, что при низкой T_{subst} ограниченная подвижность генерируемых вакансий затрудняет их быструю кластеризацию с образованием нанопористой структуры, и поверхность облучаемых образцов остается гладкой.

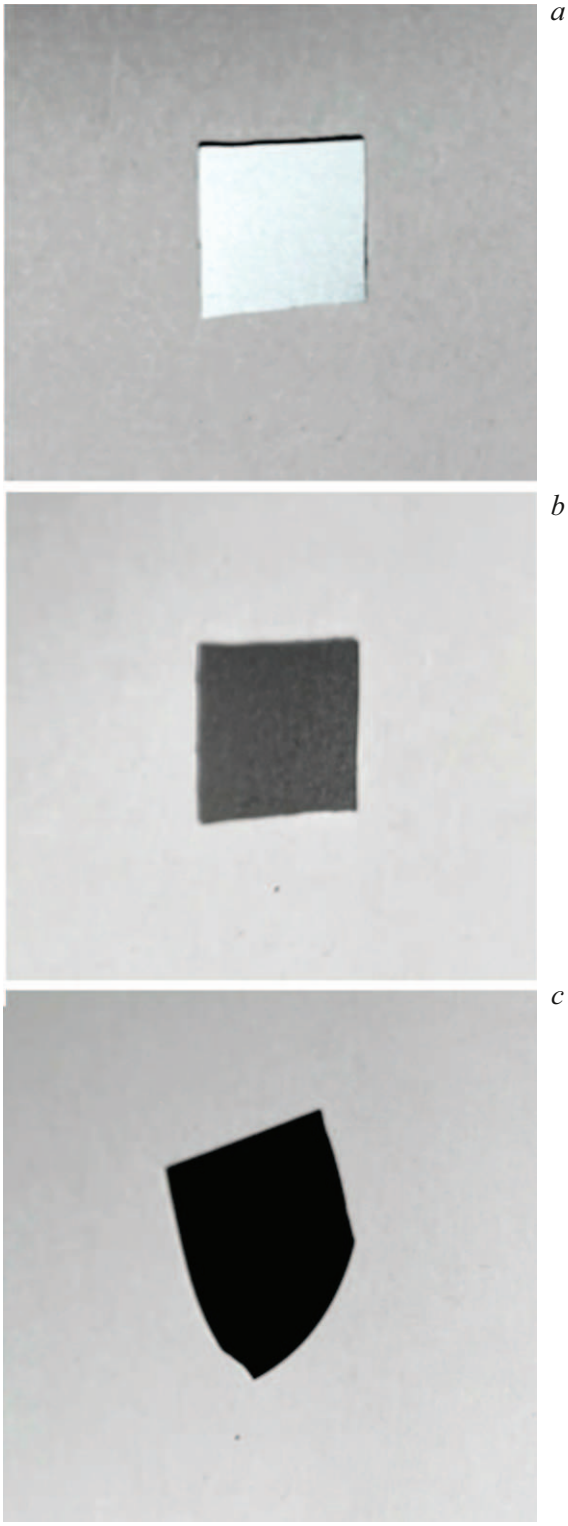


Рис. 4. Оптические фотографии поверхности образцов: a — исходной подложки c-Ge, b — подложки после облучения с $D = 2.0 \cdot 10^{16}\,\text{ion/cm}^2$, $J = 1\,\mu\text{A/cm}^2$ и c — $D = 6.0 \cdot 10^{16}\,\text{ion/cm}^2$, $J = 1\,\mu\text{A/cm}^2$. Ширина короткой части образцов составляет $\sim 1\,\text{cm}$.

Заключение

Таким образом, в работе приведены и обсуждены экспериментальные исследования по облучению низкоэнергетическими ионами Ag^+ подложек c-Ge, находящихся при низких температурах $-50\,^{\circ}$C. Установлены конкретные параметры значений D и J, при которых появляется возможность формирования слоя Ag:NanoPGe, в частности, при $D = 2.0 \cdot 10^{16}$ ion/cm^2 ($J = 5\,\mu$A/cm^2) и $6.0 \cdot 10^{16}$ ion/cm^2 ($J = 1\,\mu$A/cm^2). Экспериментально продемонстрировано, что повышение температуры подложки в процессе облучения обеспечивает необходимые условия для формирования слоя Ag:NanoPGe.

Финансирование работы

Данное исследование проведено в рамках госзадания для ФИЦ КазНЦ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] А.Л. Степанов, В.И. Нуждин, А.М. Рогов, В.В. Воробьев. *Формирование слоев пористого кремния и германия с металлическими наночастицами* (ФИЦПРЕСС, Казань, 2019)
[2] D. Chowdhury, S. Mondal, M. Secchi, M.C. Giordano, L. Vanzetti, M. Barozzi, M. Bersani, D. Giubertoni, F.B. de Mongeot. Nanotechnol., **33**, 305304 (2022). DOI: 10.1088/1361-6528/ac64ae
[3] I. Sulania, H. Sondhi, T. Kumar, S. Ojha, G.R. Umapathy, A. Mishra, A. Tripathi, R. Krishna, D.K. Avasthi, Y.K. Mishra. Beilstein J. Nanotechnol., **15**, 367 (2024). DOI: 10.3762/bjnano.15.33
[4] D.J. Erb, D.A. Pearson, T. Skeren, M. Engler, R.M. Bradley, S. Facsko. Phys. Rev. B, **109**, 45439 (2024). DOI: 10.1103/PhysRevB.109.045439
[5] Y. Yan, Y. Liu, Y. Zhang, C. Qin, Z. Bakenov, Z. Wang. J. Colloid Interface Sci., **592**, 103 (2021). DOI: 10.1016/j.jcis.2021.02.026
[6] J. Zhou, P. Huang, Q. Hao, L. Zhang, H. Liu, C. Xu, J. Yu. Chin. J. Chem., **39**, 2881 (2021). DOI: 10.1002/cjoc.202100288
[7] J.W. Leem, Y.M. Song, J.S. Yu. Opt. Express, **19**, 26308 (2011). DOI: 10.1364/OE.19.026308
[8] M.E. Koleva, M. Dutta, N. Fukata. Mater. Sci. Eng. B, **187**, 102 (2014). DOI: 10.1016/j.mseb.2014.05.008
[9] D. Cavalcoli, B. Fraboni, G. Impellizzeri, L. Romano, E. Scavetta, M.G. Grimaldi. Microporous Mesoporous Mater., **196**, 175 (2014). DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.05.013
[10] S.-Y. Wen, L. He, Y.-H. Zhu, J.W. Luo. Vacuum, **152**, 200 (2018). DOI: 10.1063/5.0134924
[11] T.T. Tran, G. Nagy, T. Tsakiris, D. Primetzhofer. Composites Comm., **16**, 57 (2019). DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.160171
[12] A.L. Stepanov, S.M. Khantimerov, V.I. Nuzhdin, V.F. Valeev, A.M. Rogov. Vacuum, **194**, 110552 (2021). DOI: 10.1016/j.vacuum.2021.110552
[13] A.L. Stepanov, V.A. Zhikharev, D.E. Hole, P.D. Townsend. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, **166**, 26 (2000). DOI: 10.1016/S0168-583X(99)00641-2
[14] T.T. Tran, G. Nagy, T. Tsakiris, D. Primetzhofer. Appl. Surf. Sci., **663**, 160171 (2024). DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.160171
[15] R. Miyata, N. Oishi, N. Nitta. Vacuum, **230**, 115145 (2026). DOI: 10.1016/j.vacuum.2026.115145
[16] Я. Тауц. УФН, **94**, 501 (1968).
[17] H. Liu, S. Li, P. Sun, X. Yang, D. Liu, Y. Ji, F. Zhang, D. Chen, Y. Cui. Mater. Sci. Semicond. Processing, **83**, 58 (2018). DOI: 10.1016/j.mssp.2018.04.019
[18] K.L. Bhatia, P. Singh, M. Singh, N. Kishore, N.C. Mehra, D. Kanjilal. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, **94**, 379 (1994). DOI: 10.1016/0168-583X(94)95412-7
[19] Q.-C. Zhang, J.C. Kelly, M.J. Kenny. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, **47**, 257 (1990). DOI: 10.1016/0168-583X(90)90755
[20] S. Koffel, P. Scheiblin, A. Claverie, G. Benassayag. J. Appl. Phys., **105**, 13528 (2009). DOI: 10.1063/1.3041653
[21] T.M. Donovan, E.J. Ashley, H.E. Bennett. J. Opt. Soc. Am., **53**, 1403 (1963). DOI: 10.1364/JOSA.53.001403
[22] T.M. Donovan, E.J. Ashley. J. Opt. Soc. Am., **55**, 1141 (1963). DOI: 10.1364/JOSA.54.001141
[23] T.M. Donovan, W.E. Spicer, J.M. Bennett, E.J. Ashley. Phys. Rev. B, **2**, 397 (1970). DOI: 10.1103/PhysRevB.2.397
[24] G. Impellizzeri, S. Mirabella, A. Irrera, M.G. Grimaldi, E. Napolitani. J. Appl. Phys., **106**, 13518 (2009). DOI: 10.1063/1.3159031
[25] G. Impellizzeri, L. Romano, B. Fraboni, E. Scavetta, F. Ruffino, C. Bongiorno, V. Priviera, M.G. Grimaldi. Nanotechnology, **23**, 295604 (2012). DOI: 10.1088/0957-4484/23/39/395604
[26] H.S. Alkhaldi, T.T. Tran, F. Kremer, J.S. Williams. J. Appl. Phys., **120**, 215706 (2026). DOI: 10.1063/1.4969051