

## Микроскопия поверхности кремния, имплантированного ионами серебра высокими дозами

© В.В. Воробьев,<sup>1</sup> А.М. Рогов,<sup>1</sup> Ю.Н. Осин,<sup>1</sup> В.И. Нуждин,<sup>2</sup> В.Ф. Валеев,<sup>2</sup> К.Б. Эйдельман,<sup>3</sup> Н.Ю. Табачкова,<sup>3</sup> М.А. Ермаков,<sup>4</sup> А.Л. Степанов<sup>1,2,5</sup>

<sup>1</sup> Междисциплинарный центр „Аналитическая микроскопия“ КФУ, 420021 Казань, Россия

<sup>2</sup> Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского — обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, 420029 Казань, Россия

<sup>3</sup> Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, 119049 Москва, Россия

<sup>4</sup> Тихоокеанский государственный университет, 680035 Хабаровск, Россия

<sup>5</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015 Казань, Россия  
e-mail: slavik.ksu@mail.ru

(Поступило в Редакцию 9 апреля 2018 г.)

Проведена низкоэнергетическая имплантация ионами  $\text{Ag}^+$  в монокристаллический  $c\text{-Si}$  с энергией  $E = 30 \text{ keV}$  при дозе облучения от  $1.25 \cdot 10^{15}$  до  $1.5 \cdot 10^{17} \text{ ion/cm}^2$  и плотности тока в ионном пучке от 2 до  $15 \mu\text{A/cm}^2$ . С помощью сканирующей, просвечивающей электронной и атомно-силовой микроскопии исследована морфология поверхности имплантированных образцов, а также проанализирована их структура методами дифракции отраженных электронов и элементного микроанализа. Показано, что при минимальных используемых дозах облучения  $c\text{-Si}$  происходит аморфизация его приповерхностного слоя. Установлено, что в результате ионной имплантации при превышении пороговой дозы  $\sim 3.1 \cdot 10^{15} \text{ ion/cm}^2$  в облучаемом слое  $\text{Si}$  образуются наночастицы  $\text{Ag}$ , однородно распределенные по поверхности  $\text{Si}$ . При дозе более  $10^{17} \text{ ion/cm}^2$  наблюдается образование пористой структуры  $\text{Si}$  при этом, функция распределения наночастицы серебра по размерам становится бимодальной, и наиболее крупные частицы локализованы по стенкам  $\text{Si}$ -пор.

DOI: 10.21883/JTF.2019.02.47075.145-18

### Введение

Исследования по поиску новых материалов и технологий создания на их основе полупроводниковых приборов, в том числе на  $\text{Si}$  наноструктурах, для их использования в промышленной микроэлектронике являются актуальными в настоящее время. В ряде случаев для этого используется пористый  $\text{Si}$  (PSi), который на практике в основном получают методом электрохимического травления монокристаллического  $c\text{-Si}$  в растворах плавиковой кислоты [1,2]. Однако, помимо химического подхода, также апробируется и технология формирования пористых полупроводниковых слоев с помощью имплантации  $\text{Si}$  различными типами ионов в вакууме [3]. PSi представляет интерес для его использования в области микро-, нано- и оптоэлектроники, в частности, для создания солнечных элементов, а также в приложениях биосенсорики [4].

Достаточно хорошо изученным является процесс формирования PSi при высоко дозовой имплантации  $\text{Si}$  ионами инертных газов. Растворимость инертных газов в твердых телах относительно мала, поэтому, начиная с некоторых пороговых доз имплантации, в облученном полупроводнике возможно образование наноразмерных пор вследствие заполнения локального объема матери-

ала молекулами или пузырьками из ионов имплантируемого газа [3]. Образование пор в  $\text{Si}$  наблюдалось при имплантации ионами  $\text{H}^+$  [5],  $\text{He}^+$  [6,7],  $\text{Ne}^+$  [8],  $\text{Ar}^+$  [9] и  $\text{Kr}^+$  [8,10]. Отличительной особенностью работы [10] является то, что при использовании низкоэнергетической ионной имплантации открытые поры были сформированы не в объеме  $\text{Si}$ , а на его поверхности. Авторами работы [11] показан способ изготовления пористого слоя в  $\text{Si}$  путем имплантации ионами полуметалла  $\text{Sb}^+$  с последующим двухстадийным термическим отжигом, приводящий к последовательному образованию наночастиц  $\text{Sb}$ , их плавлению и, как следствие, к формированию свободного объема пор в  $\text{Si}$ .

Кроме того, на практике активно ведутся поиски создания композиционных материалов на основе PSi, содержащие наночастицы благородных металлов:  $\text{Au}$  [12],  $\text{Pt}$  [13] и  $\text{Ag}$  [14]. Задачей данного направления, в частности, является повышение эффективности проявления оптических свойств PSi. Коллективное возбуждение электронов проводимости в металлических наночастицах под действием электромагнитной волны света вызывает резонансное усиление локального поля (поверхностный плазмонный резонанс), что ведет к стимулированию оптических и нелинейно-оптических эффектов в композиционных материалах [15,16]. В частности, наличие

наночастиц Ag в структуре Si может способствовать повышению эффективности функционирования солнечных элементов, за счет изменения их поглощательной способности на частотах плазмонного резонанса наночастиц [17,18], а также фотогенерации электронов, возникающих в наночастицах и диффундирующих через барьер Шоттки на границе металла и полупроводника [19]. Кроме того, плазмонное поле наночастицы Ag приводит к повышению фотолюминесценции полупроводниковых квантовых точек [20] и усилению комбинационного рассеяния света органических соединений [21], осажденных на PSi.

Ранее для формирования PSi с наночастицами серебра (Ag:PSi) было предложено использовать низкоэнергетическую высокодозовую имплантацию *c*-Si ионами Ag<sup>+</sup> [22,23]. Цель настоящей работы заключается в исследовании морфологии и структуры поверхности образцов Ag:PSi, изготовленных в широком интервале доз имплантации и плотности тока в ионном пучке, при помощи современных методов электронной (сканирующей и просвечивающей) и атомно-силовой микроскопии.

## 1. Методика эксперимента

В качестве подложки для ионной имплантации использовались монокристаллические пластины *c*-Si с кристаллографической ориентацией (100) *p*-типа проводимости. Имплантация проводилась ионами Ag<sup>+</sup> с энергией  $E = 30$  keV при дозе облучения ( $D$ ) от  $6.24 \cdot 10^{13}$  до  $1.5 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> и плотности тока в ионном пучке ( $J$ ) от 2 до  $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  на ионном ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре облучаемой подложки.

Морфология поверхности образцов исследовалась на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Merlin (CarlZeiss) при ускоряющем напряжении ( $U_{\text{acc}}$ ) нормально падающего на образец электронов зондирующего пучка 5 keV, рабочим расстоянием между объективной линзой и поверхностью образца (WD) 2 mm и токе зонда ( $I_{\text{prob}}$ ) 300 pA в режиме детектирования вторичных электронов с использованием внутрилинзового детектора In-Lens. Элементный анализ регистрировался с помощью энергодисперсионного (ЭДС) спектрометра X-Max (Oxford Instruments) при следующих параметрах работы СЭМ:  $U_{\text{acc}} = 20$  keV,  $WD = 9.6$  mm и  $I_{\text{prob}} = 600$  pA, при нормальном падении электронного зонда на образец. При тех же параметрах электронного микроскопа, но при наклоне образца относительно нормали зондирующего луча на угол равный  $70^\circ$ , выполнялись структурные измерения методом дифракции отраженных электронов (ДОЭ) [24,25] с помощью детектора NordLysHKL (Oxford Instruments). Регистрация изображений поперечного скола образцов проводилась на СЭМ Hitachi SU 8230 при  $U_{\text{acc}} = 3$  keV,  $WD = 5$  mm и  $I_{\text{prob}} = 300$  pA в режиме детектирования вторичных электронов. Для этого образец помещался

на предметный столик с наклоном  $70^\circ$  относительно нормали падающего пучка электронов.

Наблюдение топологии поверхности образцов осуществлялось на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) Dimension FastScan (Bruker). Измерения проводились в режиме Quantative Nanomechanical Mapping зондами Bruker ScanAsystAirc жесткостью 0.4 N/m и радиусом закругления  $\sim 5$  nm. Частота сканирования 1 Hz.

Для проведения структурных исследований применялся просвечивающий электронный микроскоп HT 7700 Excellence (Hitachi) и JEM-2100 (JEOL). Образцы для просвечивающей электронной микроскопии готовили в поперечном сечении. Ионное травление проводили с помощью установки PIPS (Precision Ion Polishing System, Gatan) при ускоряющем напряжении 5 keV.

## 2. Результаты и обсуждение

### 2.1. Зависимость структуры Si от дозы ионной имплантации

В данном разделе представлены результаты изменения кристаллической структуры на начальной стадии облучения при  $D$  от  $6.24 \cdot 10^{13}$  до  $1.3 \cdot 10^{14}$  ion/cm<sup>2</sup> и фиксированном значении  $J = 2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . На ДОЭ-картине (рис. 1, *a*) от исходного *c*-Si видны четкие линии Кикучи. Автоматическая идентификация наблюдаемой ДОЭ-картины с помощью программы Aztec 2.1 показывает кристаллографическую ориентацию (100) кубической сингонии элементарной ячейки Si с параметрами  $a = b = c = 0.543$  nm и  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . При имплантации *c*-Si подложки ионами Ag<sup>+</sup> при  $D = 6.24 \cdot 10^{13}$  ion/cm<sup>2</sup> (рис. 1, *b*) на ДОЭ-картине наблюдается суперпозиция слабоинтенсивной дифракции от кристаллической подложки *c*-Si (в виде слегка размытых полос Кикучи) и от аморфизованного приповерхностного слоя *a*-Si (в виде диффузных колец). Такая суперпозиция возникает из-за того, что в приповерхностном имплантированном слое присутствуют области аморфного кремния, образованные в результате внедрения отдельных ионов Ag<sup>+</sup>. В случае  $D = 1.3 \cdot 10^{14}$  ion/cm<sup>2</sup> и более на ДОЭ-картине (рис. 1, *c*) присутствуют только диффузные кольца *a*-Si, что соответствует полностью аморфизованному слою Si. Из ДОЭ-измерений можно заключить о постепенной частичной аморфизации приповерхностной области Si с ростом дозы имплантации, а при ее достижении величины порядка  $1.3 \cdot 10^{14}$  ion/cm<sup>2</sup> происходит полная аморфизация имплантированного слоя толщиной  $\sim 30$  nm [26]. Приведенные результаты хорошо согласуются с данными спектральной эллипсометрии [26], в которых было показано, что при  $D = 6.24 \cdot 10^{13}$  ion/cm<sup>2</sup> процентное содержание *a*-Si в имплантированном слое составляет  $\sim 90\%$ , а при  $D = 1.3 \cdot 10^{14}$  ion/cm<sup>2</sup> —  $100\%$ .

Следует отметить, что морфология поверхности образцов Si, имплантированных при  $D$  от  $6.24 \cdot 10^{13}$  до  $1.3 \cdot 10^{14}$  ion/cm<sup>2</sup> и  $J = 2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , наблюдаемая на

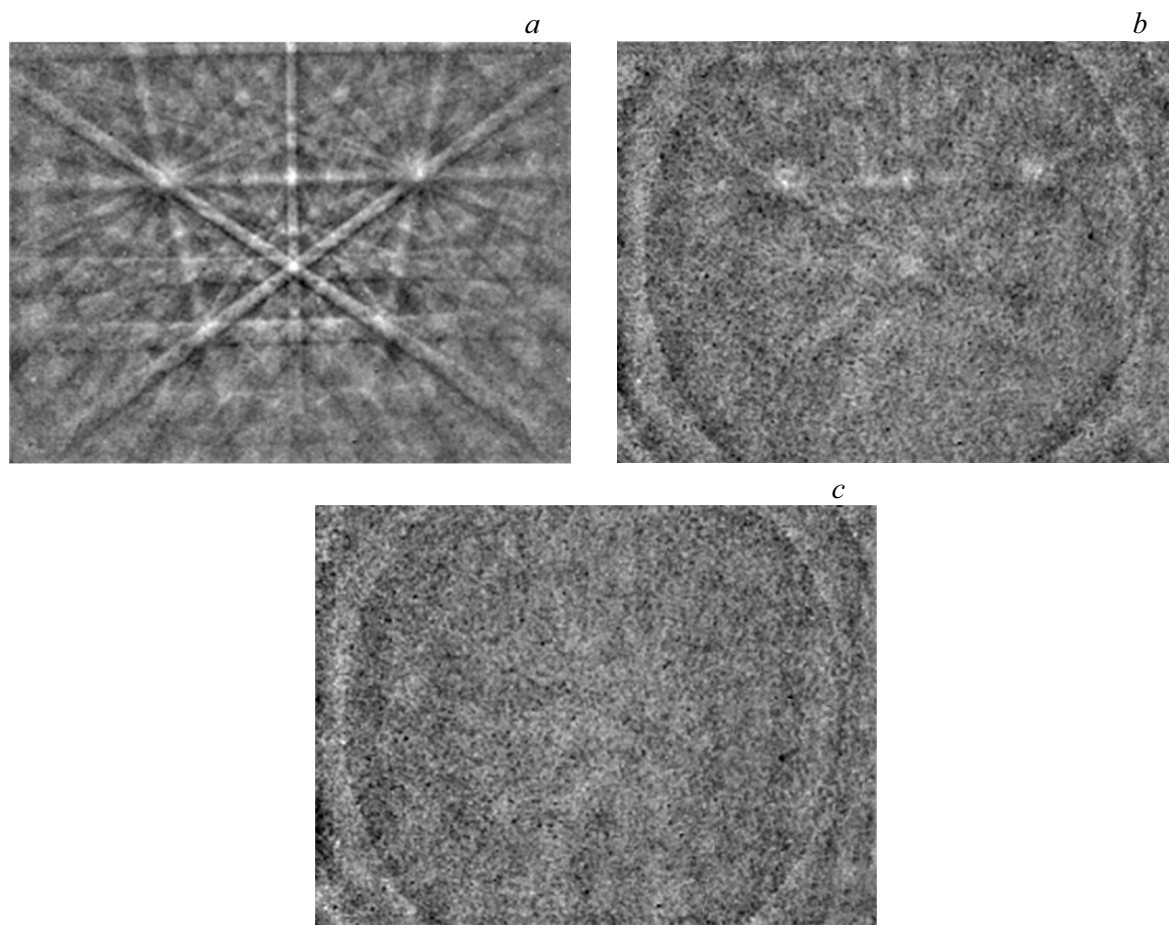


Рис. 1. ДООЭ-картины, от исходного *c*-Si (а) и Si, имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$  при  $D$ : (b)  $6.24 \cdot 10^{13}$  и (c)  $1.3 \cdot 10^{14}$   $\text{ion/cm}^2$ .

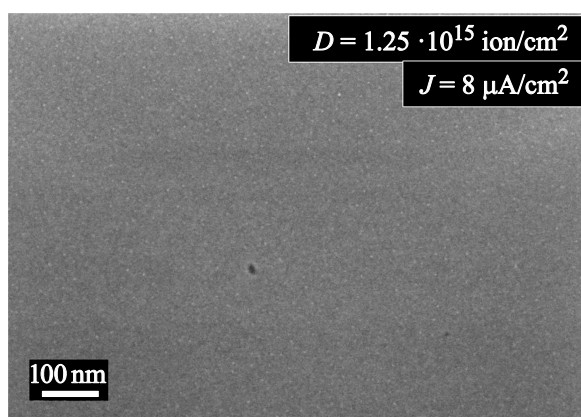


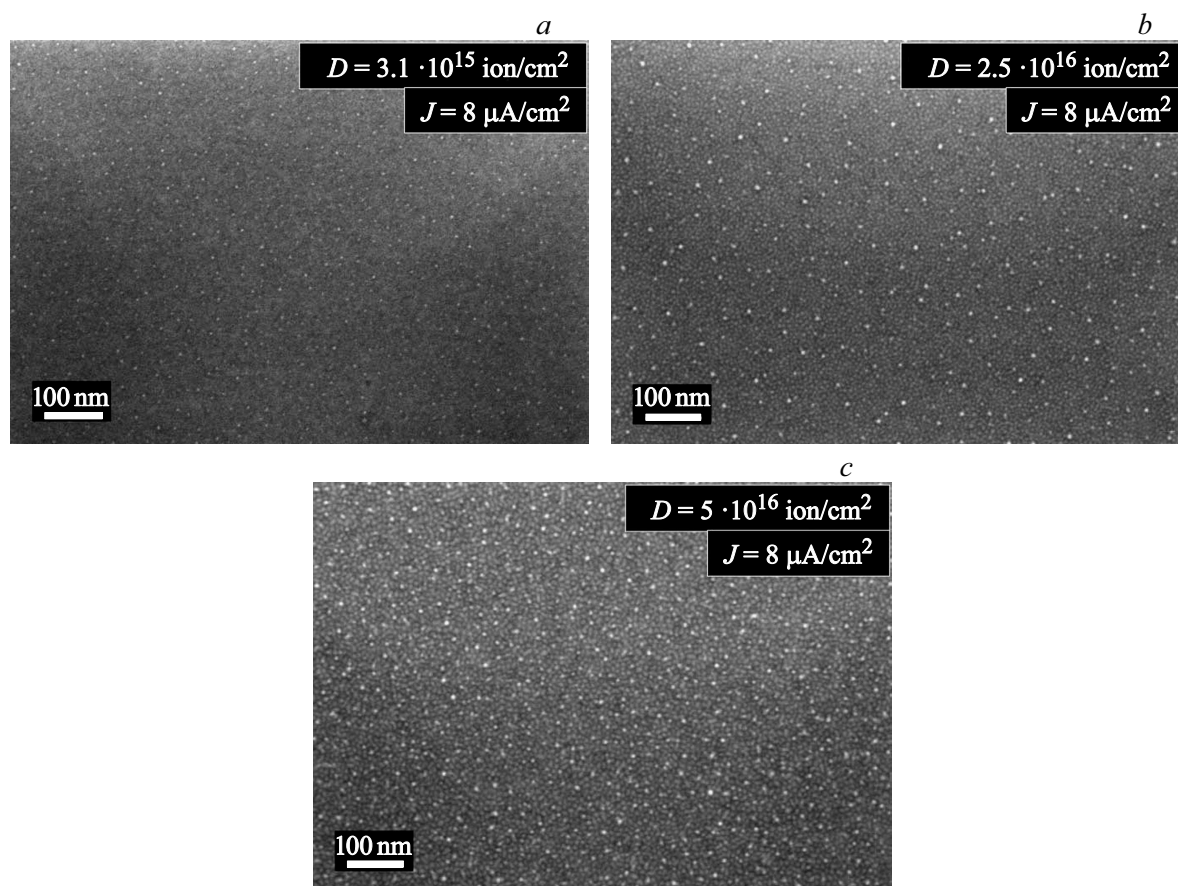
Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности Si, имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$  при  $D = 1.25 \cdot 10^{15}$   $\text{ion/cm}^2$ ,  $E = 30$  keV и  $J = 8$   $\mu\text{A/cm}^2$ .

СЭМ-изображениях, не изменяется, остается гладкой и ровной, сравнимой с исходной подложкой, как это показано на примере для Si, имплантированного при низкой  $D = 1.25 \cdot 10^{15}$   $\text{ion/cm}^2$  (рис. 2).

## 2.2. Синтез наночастиц серебра при ионной имплантации Si

Как было отмечено во введении, ранее в работах [22,23] была показана принципиальная возможность синтеза наночастиц серебра при низкоэнергетической высокодозовой ( $> 10^{17}$   $\text{ion/cm}^2$ ) имплантации *c*-Si. Для определения пороговой величины  $D$  ионами  $\text{Ag}^+$  в Si для энергии 30 keV, при которой происходит зарождение металлических наночастиц, были проведены СЭМ наблюдения образцов, сформированных для различных значений  $D$  от  $1.25 \cdot 10^{15}$  до  $1.5 \cdot 10^{17}$   $\text{ion/cm}^2$ , при постоянных параметрах ионной имплантации  $E = 30$  keV и  $J = 8$   $\mu\text{A/cm}^2$ .

Как следует из СЭМ-наблюдений (рис. 1,а) при облучении с наименьшей  $D = 1.25 \cdot 10^{15}$   $\text{ion/cm}^2$  на имплантированной поверхности Si какие-либо морфологические неоднородности не появляются, и она остается ровной и гладкой, как у исходной подложки. При этом на ЭДС-спектре данного образца дополнительно к сигналу подложки Si присутствуют пики, расположенные между 2.5 и 3.5 keV, которые соответствуют характеристическим линиям серебра. По расчетным данным толщина имплантированного приповерхностного



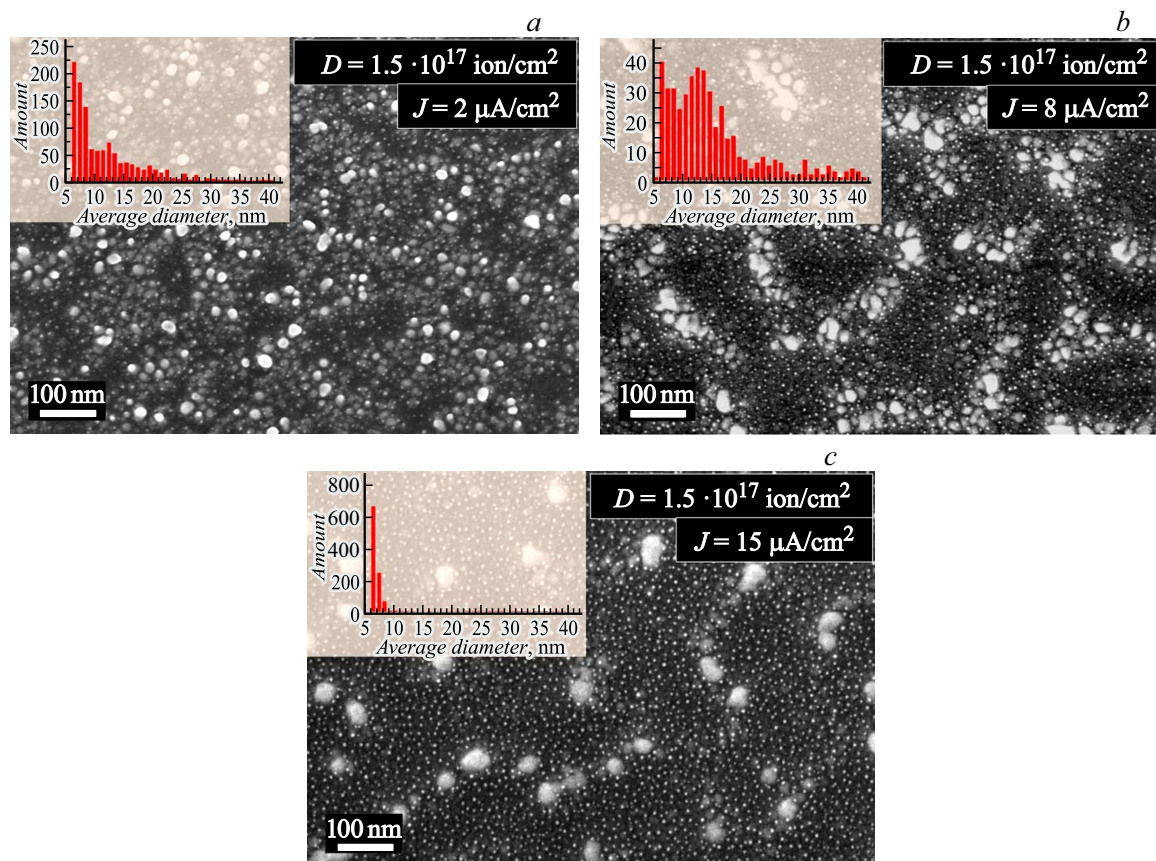
**Рис. 3.** СЭМ-изображения поверхности Si, имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$  при  $J = 8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  и различных значениях  $D$ :  $a$  —  $3.1 \cdot 10^{15}$ ,  $b$  —  $2.5 \cdot 10^{16}$  и  $c$  —  $5 \cdot 10^{16}$   $\text{ion}/\text{cm}^2$ .

Гранулометрические характеристики ионно-синтезированных наночастиц Ag в приповерхностном слое Si

Доза имплантации, $\text{ion}/\text{cm}^2$	Средний диаметр наночастиц, nm	Плотность наночастиц на единицу площади, $\text{N}/\text{cm}^2$	Среднее расстояние между частицами, nm
$3.1 \cdot 10^{15}$	2	$25 \cdot 10^9$	37
$2.5 \cdot 10^{16}$	3	$39 \cdot 10^9$	32
$5 \cdot 10^{16}$	5	$60 \cdot 10^9$	28

слоя Si ионами  $\text{Ag}^+$  составляет порядка 40 nm [22], что заведомо меньше глубины зондирования образца электронами ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) при ЭДС. Из этого можно заключить, что при ЭДС-измерении анализируется все вещество серебра, имплантированное в Si. Отсутствие видимых морфологических изменений на поверхности образца при ионном облучении Si, вплоть до  $D = 1.25 \cdot 10^{15}$   $\text{ion}/\text{cm}^2$ , указывает на то, что серебро в приповерхностном слое Si находится в атомарном состоянии.

Для Si, имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$  при более высокой дозе  $D = 3.1 \cdot 10^{15}$   $\text{ion}/\text{cm}^2$ , как видно на СЭМ-изображении (рис. 3,  $a$ ), в отличие от меньшей дозы (рис. 2) присутствуют светлые яркие круглые пятна со средним диаметром  $\sim 2$  nm, однородно распределенные на сером фоне поверхности образца. Заметим при этом, что при СЭМ-наблюдениях изображение формируется за счет столкновения электронов с поверхностью анализируемого материала и их отражения при некоторых потерях энергии с регистрацией на детекторе [25]. При этом цветовая тональность на СЭМ изображении определяется в первую очередь плотностью вещества на поверхности исследуемого материала. Известно также, что Ag не образует химических соединений с Si. Поэтому, очевидно полагать, что образец, показанный на рис. 3,  $a$  демонстрирует наличие в его приповерхностном слое две различающиеся по плотности и цветовой тональности фазы, а именно серого фона для менее плотного Si и яркие светлые пятна, которые следует относить к синтезированным наночастицам Ag. Отсутствие посторонних химических элементов в данном образце, как было отмечено, подтверждается ЭДС-анализом. Образование наночастиц Ag при данной величине  $D$  объясняется накоплением атомов Ag в



**Рис. 4.** СЭМ-изображения поверхности Si, имплантированного ионами Ag<sup>+</sup> при  $D = 1.5 \cdot 10^{17} \text{ ion/cm}^2$  и различных значениях  $J$ :  $a - 2$ ,  $b - 8$  и  $c - 15 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ .

количества, превышающих его предел растворимости в Si  $> 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  [27]. При возникновении пресыщения атомы Ag, диффундируя по приповерхностному объему Si, сегрегируют в металлические наночастицы аналогично тому, как это происходит в пересыщенных растворах, а также в стеклах и полимерах при их высокодозовой ионной имплантации [16]. Оцененное по СЭМ-изображению (рис. 3, *a*) среднее расстояние между наночастицами составляет  $\sim 37 \text{ nm}$ , а их плотность по поверхности образца равна  $25 \cdot 10^9 \text{ N/cm}^2$ , где  $N$  — количество частиц (см. таблицу). Таким образом,  $D$ , равную  $\sim 3.1 \cdot 10^{15} \text{ ion/cm}^2$ , можно считать критической дозой (при  $E = 30 \text{ keV}$  и  $J = 8 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ ) при которой зарождаются и формируются устойчивые от случайного разрушения наночастицы Ag.

Для образцов, имплантированных при более высоких дозах  $D = 2.5 \cdot 10^{16} \text{ ion/cm}^2$  и  $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ ion/cm}^2$ , на СЭМ изображениях на рис. 3, *b* и *c* соответственно также наблюдаются светлые пятна наночастиц серебра на сером фоне Si. При этом с ростом  $D$  размер наночастиц (3 и 5 nm) и их плотность ( $39 \cdot 10^9$  и  $60 \cdot 10^9 \text{ N/cm}^2$ ) увеличивается, а среднее расстояние между ними уменьшается 32 и 28 nm. Таким образом, очевидно, что с ростом ионной  $D$  поступающие в Si

в ббльшем количестве ионы Ag диффундируют к уже сформировавшимся наночастицам Ag (стокам), приводя к увеличению размеров частиц и повышению их поверхностной плотности, как это отражено в таблице.

### 2.3. Распределение наночастиц Ag по поверхности имплантированного Si в зависимости от плотности тока в ионном пучке

На рис. 4 приведены СЭМ-изображения, на которых показано, как изменяется поверхность имплантированного *c*-Si при различных  $J = 2, 8$  и  $15 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$  при фиксированной величине  $D = 1.5 \cdot 10^{17} \text{ ion/cm}^2$  и  $E = 30 \text{ keV}$ . Яркие светлые пятна на темном фоне Si-подложки, как было описано выше, отображают ионно-синтезированные наночастицы Ag. Эти наночастицы Ag условно можно разделить по величине на две группы (бимодальное распределение): мелкие и крупные. Для каждого образца на вставках показаны гистограммы распределения наночастиц по размерам. Характерная особенность гистограмм для  $J = 2$  и  $15 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$  (рис. 4, *a, c*) заключается в наличии доминирующей фракции наночастиц с размерами  $\sim 7 \text{ nm}$ , которые равномерно распределены по площади всех образцов. Концентрация наночастиц

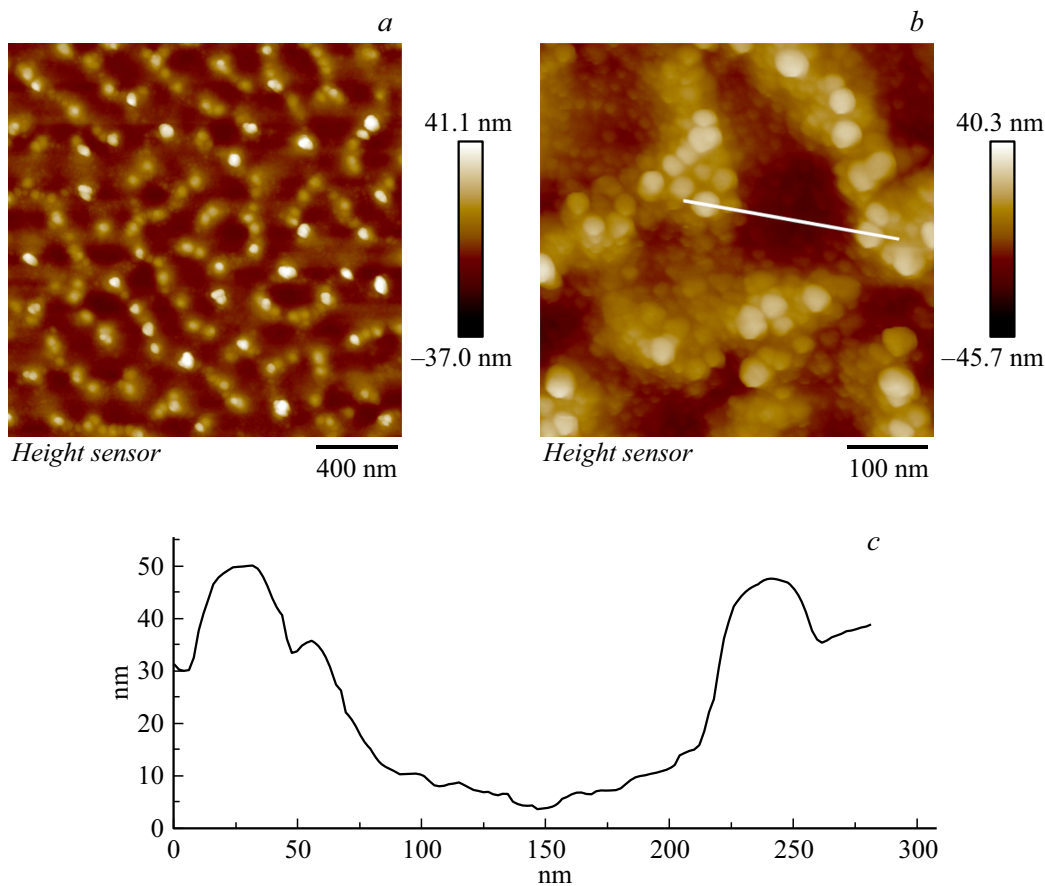


Рис. 5. СЗМ-изображение *c*-Si, имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$  при  $D = 1.5 \cdot 10^{17} \text{ ion/cm}^2$  и  $J = 8 \mu\text{A/cm}^2$ .

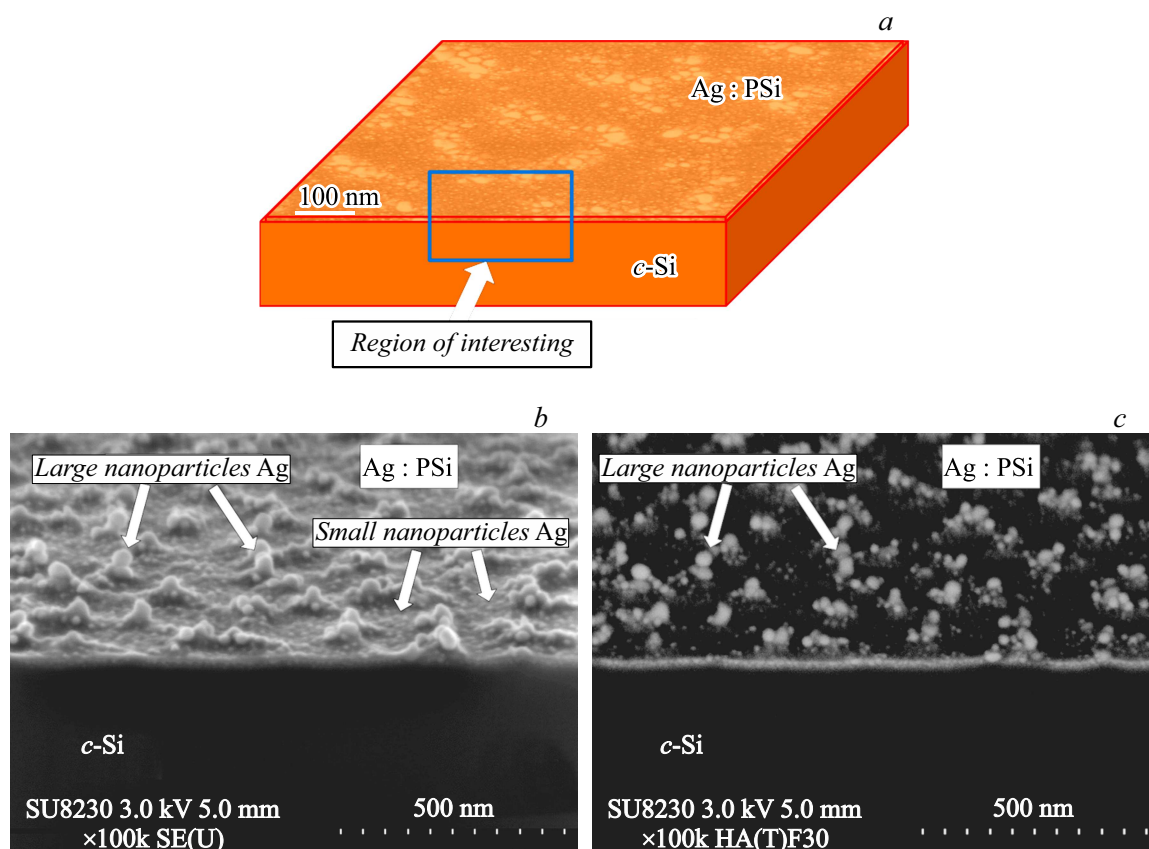
данного размера на единицу площади выше для образца, полученного при более высоком значении  $J$ , тогда как разброс по размерам (ширина гистограммы на половине ее высоты) меньше. Для случая  $J = 8 \mu\text{A/cm}^2$  (рис. 4, *b*) мелкие наночастицы имеют средний диаметр 10 nm. Для  $J = 2 \mu\text{A/cm}^2$  также наблюдается относительно равномерное распределение по поверхности крупных наночастиц  $\text{Ag} \sim 30 \text{ nm}$  (рис. 4, *a*). В случае  $J = 8 \mu\text{A/cm}^2$  (рис. 4, *b*) крупные наночастицы  $\sim 40 \text{ nm}$  распределяются по окружностям со средним диаметром 250 nm. Как будет показано далее, окружности на поверхности имплантированного кремния образованы открытыми порами, по периметру которых и концентрируются крупные наночастицы. Для  $J = 15 \mu\text{A/cm}^2$  на СЗМ-изображении (рис. 4, *c*) наблюдаются более крупные наночастицы  $\sim 60 \text{ nm}$  и их расположение уже не составляет замкнутых окружностей, а в какой-то мере напоминает цепочки.

#### 2.4. Морфология поверхности Si, имплантированного ионами Ag при высоких дозах

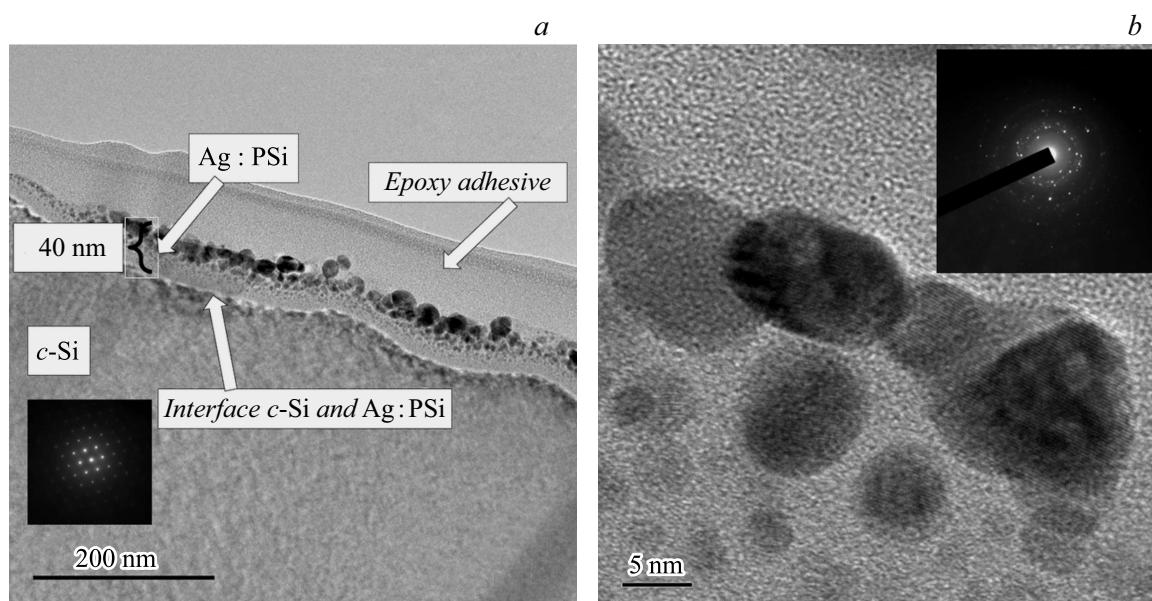
С целью оценки морфологических изменений поверхности Si при образовании наночастиц Ag высокодозовой имплантацией ионами  $\text{Ag}^+$  были проведены дополни-

тельные СЗМ-, СЭМ- и ПЭМ-исследования для образца, облученного при  $D = 1.5 \cdot 10^{17} \text{ ion/cm}^2$  и  $J = 8 \mu\text{A/cm}^2$ . На СЗМ-изображениях данного образца (рис. 5, *a, b*) видно, что облученная поверхность образца оказывается пористой. Профиль сечения поверхности, измеренный вдоль направления по отрезку, как показано на рис. 5, *b*, представлен на рис. 5, *c*. Согласно количественным замерам, глубина рассмотренной открытой поры составляет  $\sim 45 \text{ nm}$ , а ее диаметр  $\sim 250 \text{ nm}$ .

На рис. 6, *a* схематически представлена область съемки СЭМ-изображения под углом Si, имплантированного при  $D = 1.5 \cdot 10^{17} \text{ ion/cm}^2$  и  $J = 8 \mu\text{A/cm}^2$ . СЭМ-изображение поперечного скола в режиме детектирования вторичных электронов приведено на рис. 6, *b*. Темная область на нижней половине СЭМ-изображения образца (рис. 6, *b*) соответствует торцевой стороне подложки исходного *c*-Si. На верхней части рисунка показана поверхность  $\text{Ag:PSi}$  под углом. На данной поверхности наблюдается морфологическая особенность образца, образованная сформированными при имплантации открытыми порами Si, состоящая из относительно неглубоких ямок (пор). При этом, как будет показано далее, по периметру стенок пор расположены крупные наночастицы  $\text{Ag} \sim 40 \text{ nm}$ . При этом мелкие наночастицы ( $\sim 7 \text{ nm}$ ) распределены равномерно по всей площади,



**Рис. 6.** Схема регистрации микрофотографий (a). СЭМ-изображение поперечного скола Ag:PSi имплантированного ионами  $Ag^+$  при  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и  $J = 8 \mu A/cm^2$  в режиме детектирования вторичных электронов (b) и отраженных электронов с применением энергетического фильтра (c).



**Рис. 7.** ПЭМ-изображения: (a) поперечного среза (cross-section) приповерхностного слоя Ag:PSi, имплантированного ионами  $Ag^+$  при  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и  $J = 8 \mu A/cm^2$  (HT 7700 Excellence) и увеличенное изображение слоя Ag:PSi (b), на вставке микродифракция от наночастиц Ag (JEM-2100).

что согласуется с СЭМ-изображением, полученном на микроскопе в геометрии „plan-view“ на рис. 5.

На рис. 6, с показана та же область образца, как на рис. 6, b, но зарегистрированная в режиме детектирования отраженных электронов с применением энергетического фильтра, обеспечивающего отсеивание электронов малой энергии от фазы Si при регистрации на детекторе только высокоэнергетических электронов от тяжелых атомов Ag. Так как в соответствии с ЭДС-анализом в образце присутствуют только атомы Ag и Si, это изображение на рис. 6, с подтверждает формирование наночастиц Ag на поверхности. Следует отметить, что из-за меньшего разрешения, по сравнению с детектором вторичных электронов, на рис. 6, с хорошо видны только крупные наночастицы Ag.

На рис. 7 приведены ПЭМ-изображения поперечного сечения Si, имплантированного ионами Ag<sup>+</sup> при  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> и  $J = 8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Нижняя часть изображения (рис. 7, a) соответствует c-Si подложки, кристаллическая структура которой представлена на вставке того же рисунка. Выше над необлученной подложкой c-Si располагается имплантированный слой Ag:PSi толщиной порядка 40 nm [23]. Между подложкой c-Si и Ag:PSi наблюдается тонкий, толщиной ~ 2 nm слой интерфейса, являющийся переходным между кристаллической и аморфной фазами Si. В слое Ag:PSi вдоль всего среза на верхней его стороне (поверхности образца) наблюдаются ионно-синтезированные наночастицы Ag. Также на поверхности образца, над слоем Ag:PSi присутствуют остатки эпоксидного клея, который использовался при пробоподготовке срезов. На рис. 7, b показано увеличенное ПЭМ изображение имплантированного приповерхностного участка образца с наночастицами Ag. На выбранном локальном участке размеры частиц варьируются от 5 до 20 nm. На вставке рис. 7, b показана микродифракция от Ag-наночастиц, которая соответствует гранецентрированной кристаллической фазе Ag-наночастиц с разной ориентацией.

## Выводы

Таким образом, в работе показано, что при использовании низкоэнергетической имплантации c-Si ионами Ag<sup>+</sup> с энергией  $E = 30$  keV при  $D$  от  $1.25 \cdot 10^{15}$  до  $1.5 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> и  $J$  от 2 до  $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  установлено следующее. При значении  $D = 1.3 \cdot 10^{14}$  ion/cm<sup>2</sup> приповерхностная область Si полностью аморфизуется. Начиная с  $D = 3.1 \cdot 10^{15}$  ion/cm<sup>2</sup> в области a-Si слоя происходит зарождение однородных по размеру наночастиц Ag. При дальнейшем росте  $D$  зафиксировано повышение количества наночастиц, размеры которых увеличиваются от 5 до 50 nm. При  $D = 1.5 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> на поверхности имплантированного Si наблюдается формирование открытых пор глубиной ~ 50–60 nm, диаметром ~ 200–250 nm и толщиной стенок ~ 60–80 nm. При этом размерное распределение наночастиц Ag становится

бимодальным, состоящим из двух фракций: мелкие наночастицы (5–10 nm), располагающиеся равномерно по всему образцу, и крупные (40–50 nm), лежащие на стенках пор. Таким образом, совместное использование взаимодополняющих методов микроскопии (СЭМ, СЗМ и ПЭМ) и их вариаций позволяет подробно охарактеризовать сложные поверхностные структуры, что и было продемонстрировано на примере композиционного материала Ag:PSi, сформированного ионной имплантацией.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-12-01176).

## Список литературы

- [1] Panarin A.Yu., Terekhov S.N., Kholostov K.I., Bondarenko V.P. // Appl. Surf. Sci. 2010. Vol. 256. P. 6969–6976.
- [2] Yen-Chen Maggie Liou, Jiann-Yeu Chen, Jyisy Yanga. // App. Spectr. 2014. Vol. 68. N 2. P. 172–178.
- [3] Козловский В.В., Козлов В.А., Ломасов В.Н. // ФТП. 2000. Vol. 34. P. 129–147.
- [4] Ищенко А.А., Фетисов Г.В., Асланов Л.А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля. М.: Физматлит, 2011. С. 573.
- [5] Cerofolini G.F., Meda L., Balboni R., Corni F., Frabboni S., Ottaviani G., Tonini R., Anderle M., Canteri R. // Phys. Rev. 1992. Vol. 46. P. 2061–2073.
- [6] Stein H.J., Myers S.M., Follstaedt D.M. // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 73. P. 2755–2764.
- [7] Реутов В.Ф., Сохацкий А.С. // ЖТФ. 2003. Вып. 73. С. 73–78.
- [8] Wittmer M., Roth J., Revesz P., Mayer J.M. // J. Appl. Phys. 1978. Vol. 49. P. 5207–2512.
- [9] Revesz P., Wittmer M., Roth J., Mayer J.M. // J. Appl. Phys. 1978. Vol. 49. P. 5199–5206.
- [10] Галютудинов М.Ф., Курбатова Н.В., Буйнова Э.Ю., Штырков Е.И., Бухараев А.А. // ФТП. 1997. Вып. 31. С. 1130–1134.
- [11] Садовский П.К., Челябинский А.Р., Оджаяев В.Б., Тарасик М.И., Турцевич А.С., Васильев Ю.Б. // ФТТ. 2013. Т. 55. Вып. 6. С. 1071–1073.
- [12] Amran T.S., Hashim M.R., Al-Obaidi N.K., Yazid H., Adnan R. // Nanoscale Res. Lett. 2013. Vol. 8. P. 35–41.
- [13] Wang M., Wang X., Ghoshal S. // Micro & Nano Lett. 2013. Vol. 8. P. 465–469.
- [14] Wang Y., Liu Y.P., Liang H.L., Mei Z.X., Du X.L. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. Vol. 12. P. 2345–2350.
- [15] Kreibitz U., Vollmer M. Optical properties of metal clusters. Berlin: Springer, 1995. P. 468.
- [16] Степанов А.Л. Фотонные среды с наночастицами, синтезированные ионной имплантацией, Саарбрюккен, Lambert Acad. Publ. 2014. 353 с.
- [17] Atwater H.A., Polman A. // Natur. Mater. 2010. P. 205–213.
- [18] Степанов А.Л., Воробьев В.В., Нурджин В.И., Валеев В.Ф., Осин Ю.Н. // Журн. прикладной спектроскопии. 2017. Т. 84. № 5. С. 726–730.
- [19] Knight M.W., Sobhani H., Nordlander P., Halas N.J. // Science. Vol. 332. P. 702–704.
- [20] Галяметдинов Ю.Г., Шамилов Р.Р., Степанов А.Л. // Известия АН. Сер. хим. 2016. № 11. P. 2773–2775.



- [21] Воробьев В.В., Рогов А.М., Осин Ю.Н., Брандт Н.Н., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Степанов А.Л. // Опт. и спектр. 2018. в печати. Т. 124. Вып. 5. С. 617–622.
- [22] Stepanov A.L., Trifonov A.A., Osin Y.N., Valeev V.F., Nuzhdin V.I. // Optoelectr. Adv. Mater. Rapid Comm. 2016. Vol. 7. N 9–10. P. 692–697.
- [23] Степанов А.Л., Осин Ю.Н., Трифонов А.А., Валеев В.Ф., Нуждин В.И. // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 3–4. С. 53–56.
- [24] Шварц А., Кумар М., Адамс Б. Метод дифракции отраженных электронов в материаловедении. М.: Техносфера, 2014. С. 560.
- [25] Растровая электронная микроскопия для нанотехнологий. Методы и применение / Под ред. У. Жу, Ж.Л. Уанга. Пер. с англ. М.: Бинном, 2006. 599 с.
- [26] Базаров В.В., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Воробьев В.В., Осин Ю.Н., Степанов А.Л. Журн. прикладной спектроскопии. 2016. Т. 83. № 1. С. 55–59.
- [27] Глазов В.М., Земсков В.С. Физико-химические основы легирования полупроводников. М.: Наука, 1967. 372 с.