

13.3;06.5

## Исследование приповерхностного слоя германия, имплантированного ионами кобальта

© В.В. Базаров<sup>1</sup>, В.А. Шустов<sup>1</sup>, Н.М. Лядов<sup>1</sup>, И.А. Файзрахманов<sup>1</sup>, И.В. Янилкин<sup>1,2</sup>, С.М. Хантимеров<sup>1</sup>, Р.Р. Гарипов<sup>1</sup>, Р.Р. Фатыхов<sup>1</sup>, Н.М. Сулейманов<sup>1,3</sup>, В.Ф. Валеев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ „Казанский научный центр РАН“, Казань, Россия

<sup>2</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

<sup>3</sup> Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия

E-mail: vbazarov1@gmail.com

Поступило в Редакцию 26 июня 2019 г.

В окончательной редакции 26 июня 2019 г.

Принято к публикации 3 июля 2019 г.

Представлены результаты исследования наноструктурированной ионной имплантацией поверхности германия. В эксперименте монокристаллические пластины германия (*c*-Ge) облучались ионами  $\text{Co}^+$  с энергией 40 keV в интервале доз  $(2-8) \cdot 10^{16} \text{ ion/cm}^2$ . Методом сканирующей электронной микроскопии исследована эволюция морфологии поверхности германия с увеличением дозы имплантации. Установлено, что с ростом дозы имплантации на поверхности имплантированного германия постепенно формируется слой сферических образований диаметром  $\sim 150 \text{ nm}$ . Анализ спектров рентгеновской дифракции показал появление в имплантированном слое наноразмерных частиц германида кобальта ( $\text{CoGe}$ ).

**Ключевые слова:** наноструктурированный германий, ионная имплантация, литий-ионные аккумуляторы.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.20.48392.17949

На данный момент германий остается важным материалом для ряда приложений в микроэлектронных устройствах благодаря более высокой подвижности носителей и меньшей ширине запрещенной зоны, чем у кремния. При высокодозном ионно-имплантационном легировании Ge на его поверхности образуется пористый слой, толщина которого в несколько раз превышает средний пробег ионов [1,2]. Возможность создания на поверхности Ge нанопористой структуры привела к тому, что в последние годы наметилась тенденция применения Ge в новых областях техники: в литий-ионных батареях в качестве материала анода [3], в качестве новых материалов для газовых сенсоров [4] и оптоэлектронных приборов [5]. Пористый слой появляется при имплантации широкого спектра тяжелых ионов с энергиями в интервале от единиц до сотен keV при пороговой дозе имплантации около  $10^{16} \text{ ion/cm}^2$  [2]. В настоящей работе проведены исследования зависимости кристаллической структуры и фазового состава приповерхностного слоя монокристаллических пластин Ge, подвергнутых ионно-облучению ионами  $\text{Co}^+$  с энергией 40 keV.

Объектами экспериментов служили монокристаллические (*c*-Ge) германиевые подложки ГДГ-45 с ориентацией (111), имплантированные ионами  $\text{Co}^+$  в интервале доз  $D = (2-8) \cdot 10^{16} \text{ ion/cm}^2$  с энергией  $E = 40 \text{ keV}$  и плотностью тока в ионном пучке  $1-2 \mu\text{A/cm}^2$ . Имплантация проводилась на ускорителе ионов ИЛУ-3 при остаточном вакууме  $10^{-5} \text{ Torr}$ .

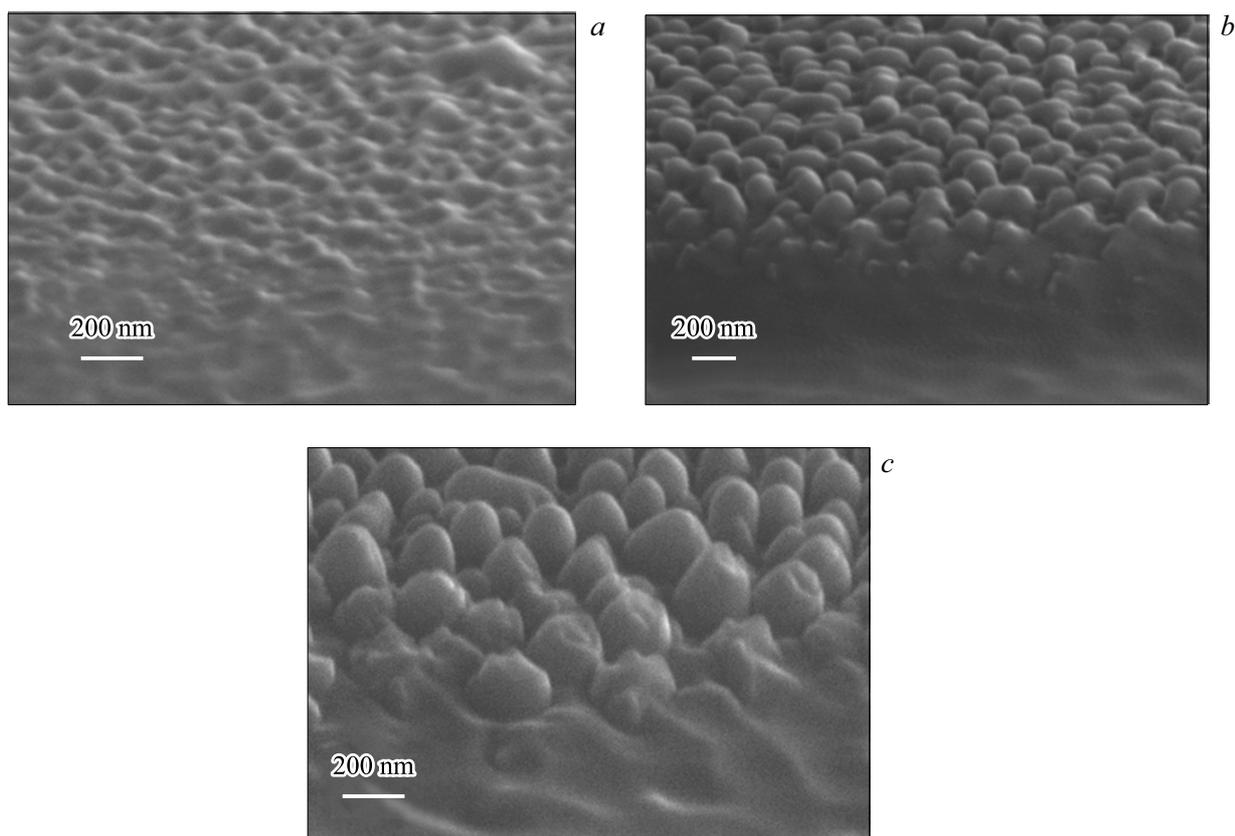
Для наблюдения изменения морфологии поверхности германия с увеличением дозы имплантации была использована сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Исследование выполнялось с помощью сканирующего

электронного микроскопа Carl Zeiss EVO50 XVP, съемка проводилась под углом  $70^\circ$ .

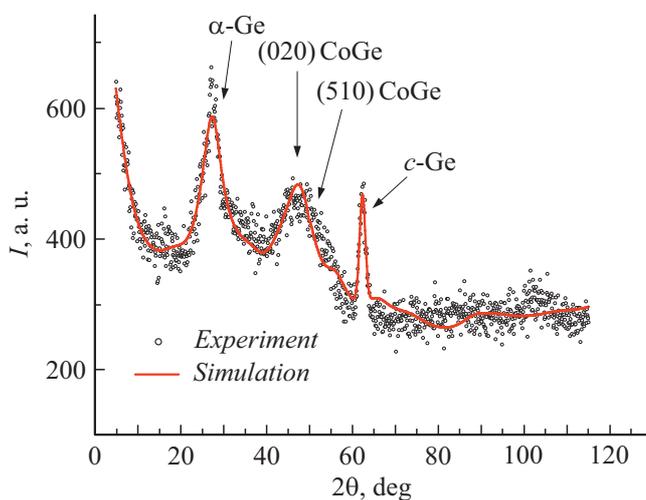
Микрофотографии поверхности пластины Ge, имплантированной ионами  $\text{Co}^+$  с дозами  $(2.4, 4.8, 7.2) \cdot 10^{16} \text{ ion/cm}^2$ , представлены на рис. 1, *a-c*. Можно заключить, что с увеличением дозы имплантации на поверхности имплантированного германия постепенно формируется слой сферических образований диаметром около 150 nm. Начало формирования соответствует интервалу доз  $(2.4-4.8) \cdot 10^{16} \text{ ion/cm}^2$ . Сформировавшиеся частицы обуславливают почернение поверхности имплантированного германия в видимом диапазоне длин волн, как это было отмечено в [2].

Для оценки толщины имплантированного слоя были проведены расчеты в программе компьютерного моделирования торможения ионов в веществе SRIM-2011 [6,7]. Моделирование дало следующие результаты: ионы  $\text{Co}^+$  проникают в глубь поверхности Ge с максимумом статистического распределения Гаусса на глубине  $R_p \sim 24 \text{ nm}$ , при этом распределение имеет среднеквадратичное отклонение  $\Delta R_p \sim 14 \text{ nm}$ . Таким образом, размеры сферических образований, наблюдаемых в эксперименте, более чем в 5 раз превышают пробег ионов  $\text{Co}^+$  в Ge. Объяснение данного явления, по-видимому, состоит в том, что рост полученных сферических образований происходит в приповерхностном пористом слое германия аналогично росту углеродных нанотрубок или росту наноигол как результат распыления атомов с поверхности пор и последующего их осаждения [1,8].

Для качественного определения фаз, входящих в состав полученных слоев, был использован метод рентгенофазового анализа. Исследования проводились на



**Рис. 1.** СЭМ-изображения поверхности пластины Ge, имплантированной ионами кобальта. Доза ионов  $\text{Co}^+$ ,  $10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup>: *a* — 2.4, *b* — 4.8, *c* — 7.2. Изображения получены под углом 70°.



**Рис. 2.** Рентгенограмма поверхности пластины германия, имплантированной ионами  $\text{Co}^+$  дозой  $7.2 \cdot 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup>. Индексированы линии, принадлежащие аморфному германию, кристаллическому германию („паразитная“ линия от необлученных слоев) и германиду кобальта.

дифрактометре ДРОН-7 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, режим скользящей геометрии под углом 2°). При таком угле падения рентгеновских лучей глубина зондирования мо-

нокристаллического Ge составляет  $\sim 40$  nm. На рис. 2 представлена дифрактограмма образца Ge, имплантированного ионами  $\text{Co}^+$  дозой  $7.2 \cdot 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup>.

Для моделирования спектра рентгеновской дифракции была использована программа „Maud“ (версия 2.33) [9,10]. Дифракционные максимумы были индексируются на основе аморфного германия  $\alpha$ -Ge (пространственная группа  $Fd\bar{3}m$ ) с параметром элементарной ячейки  $a = 5.71$  Å и кристаллической ячейки германида кобальта CoGe (моноклинная решетка Браве, пространственная группа  $C2/m$ ,  $a = 11.63$  Å,  $b = 3.8$  Å,  $c = 4.9$  Å, угол 100.9°). Для определения пространственного расположения атомов в ячейке CoGe использовались результаты работы [11]. Дифракционные максимумы металлического кобальта, оксидов кобальта и германия очень слабые и сравнимы с уровнем фона. Вместе с тем нельзя исключить образование в имплантированном слое суперпарамагнитных агломератов кобальта. Моделирование ширины линий рефлексов CoGe в программе „Maud“ позволило заключить, что средний размер области когерентного рассеяния фазы CoGe составляет 10 nm, а объемное содержание в исследуемом слое фракции CoGe  $\sim 9\%$ . Оценка показала, что содержание атомов кобальта в Ge соответствует дозе имплантации ионов  $\text{Co}^+$ , что подтверждает достоверность полученных результатов.

Таким образом, в работе исследована эволюция морфологии поверхности *c*-Ge при имплантации ионами  $\text{Co}^+$  с энергией 40 keV в интервале доз  $(2-8) \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. С увеличением дозы имплантации наблюдается формирование сферических наночастиц. Методом рентгеновской дифрактометрии в имплантированных слоях германия обнаружены включения фазы CoGe размером  $\sim 10$  nm.

### Финансирование работы

Исследование частично поддержано грантом Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта № 18-48-160027 р\_а. Рентгенографические исследования проведены за счет государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Romano L., Impellizzeri G., Tomasello M.V., Giannazzo F., Spinella C., Grimaldi M.G. // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 084314 (1–5). DOI: 10.1063/1.3372757
- [2] Закиров Г.Г., Хайбуллин И.Б., Зарипов М.М. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 2. С. 232–234.
- [3] Rudawski N.G., Darby B.L., Yates B.R., Jones K.S., Elliman R.G., Volinsky A.A. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. P. 083111 (1–4). DOI: 10.1063/1.3689781
- [4] Davis M.E. // Nature. 2002. V. 417. P. 813–821. DOI: 10.1038/nature00785
- [5] Cavalcoli D., Fraboni B., Impellizzeri G., Romano L., Scavetta E., Grimaldi M.G. // Micropor. Mesopor. Mater. 2014. V. 196. P. 175–178. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.05.013
- [6] Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The stopping and range of ions in solids. N.Y.: Pergamon, 1985. 321 p.
- [7] <http://www.trim.org>
- [8] Wilson I.H. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. P. 1698–1705. DOI: 10.1063/1.331636
- [9] Lutterotti L. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2010. V. 268. P. 334–340. DOI: 10.1016/j.nimb.2009.09.053
- [10] <http://maud.radiographema.eu>
- [11] Audebrand N., Ellner M., Mittemeijer E.J. // Powder Diffraction. 2000. V. 15. P. 120–122. DOI: 10.1017/S0885715600010964